

SÉRIE A N° 358.

N° D'ORDRE

1284

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CH. LEENHARDT

AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

PRÉPARATEUR AU LABORATOIRE DES RECHERCHES PHYSIQUES DE LA SORBONNE

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA VITESSE DE CRISTALLISATION DES SELS HYDRATÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *13 février* 1908 devant la Commission d'Examen

MM. LIPPMANN.	<i>Président.</i>
BOUY.	} <i>Examineurs.</i>
MATIGNON.	

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

6, RUE DE LA SORBONNE, 6

1908

SÉRIE A N° 558.
N° D'ORDRE
1284

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. CH. LEENHARDT

AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ
PRÉPARATEUR AU LABORATOIRE DES RECHERCHES PHYSIQUES DE LA SORBONNE

- 1^{re} THÈSE.** — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA VITESSE DE CRISTALLISATION DES SELS HYDRATÉS.
- 2^e THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *13 février* 1908 devant la Commission d'Examen



MM. LIPPMANN.	} <i>Président.</i> <i>Examineurs.</i>
BOUTY.	
MATIGNON.	

PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN
6, RUE DE LA SORBONNE, 6
—
1908

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... P. APPELL, *Profess.* Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire G. DARBOUX. — Géométrie supérieure.

Profess. honoraires. { L. TROOST.
Ch. WOLF.
RIBAN.

<i>Professeurs</i>	{	LIPPMANN	Physique.
		BOUTY.....	Physique.
		BOUSSINESQ	Phys.mathém. et calcul des probabilités.
		PICARD	Analyse supér. et algèbre supérieure.
		H. POINCARÉ	Astronomie mathém. et mécan. céleste.
		Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
		G. BONNIER	Botanique.
		DASTRE	Physiologie.
		DITTE.....	Chimie.
		GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
		KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
		VÉLAIN.....	Géographie physique.
		GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		CHATIN.....	Histologie.
		PELLAT.....	Physique.
		HALLER.....	Chimie organique.
		JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
		JANET.....	Physique — —
		WALLERANT.....	Minéralogie.
		ANDOYER.....	Astronomie physique.
		PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
		HAUG	Géologie.
		TANNERY.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		RAFFY	Application de l'analyse à la géométrie.
HOUSSAY.....	Zoologie.		
LE CHATELIER.....	Chimie.		
N.....	Chimie biologique,		
N.....	Zoolog., anatomie, physiolog. comparée.		
N.....	Physique.		

<i>Professeurs-adjoints</i>	{	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
		LEDUC.....	Physique.
		HADAMARD.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
		MATRUHOT.....	Botanique.
		MICHEL	Minéralogie.
		DAGUILLON	Botanique.
		BOUVEAULT.....	Chimie organique.
		BOREL.....	Théorie des fonctions.
PRUVOT	Zoolog., anatomie, physiolog. comparée.		
CAULLERY.....	Evolution des êtres organisés.		

Secrétaire..... A. GUILLET.

A LA MEMOIRE VÉNÉRÉE DE MON PÈRE

A MON BEAU-PÈRE

MONSIEUR SAMUEL DAUTHEVILLE

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Souvenir de filiale affection.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR GABRIEL LIPPMANN

MEMBRE DE L'INSTITUT ET DU BUREAU DES LONGITUDES

*Hommage de vive admiration
et de profonde reconnaissance.*

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES
SUR LA VITESSE DE CRISTALLISATION
DES SELS HYDRATÉS

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

L'étude des vitesses de cristallisation des corps surfondus date des belles recherches de Gernez sur le soufre et le phosphore. Ces corps étant surfondus et placés dans des tubes en U étroits, Gernez (1) étudiait la vitesse avec laquelle se propageait la cristallisation, dans un bain à température donnée, suivant l'axe de ce tube. Il trouva que cette vitesse était constante, et augmentait avec le degré de surfusion, c'est-à-dire avec la différence entre la température de fusion du corps considéré et la température de l'expérience. Pour le soufre, cette vitesse dépend encore de la température à laquelle le soufre a été porté avant la surfusion, et du temps pendant lequel on l'a maintenu à cette température, ainsi que du nombre des fusions. On peut expliquer aujourd'hui ces résultats en disant que ces différences étaient dues à l'existence simultanée de deux variétés de soufre, de sorte que le corps sur lequel on opérait était plus ou moins pur. Or nous verrons que toute impureté altère d'une façon notable la vitesse de cristallisation.

Après lui Moore (2) fit des recherches sur la vitesse linéaire de cristallisation de l'acide acétique et du phénol. Il constata également la constance de la vitesse et son augmentation avec le degré de surfusion : il indiqua de plus que cette vitesse était indépendante du diamètre des tubes à expérience (ses tubes avaient 1,3 et 7 mm.). Enfin il montra que la vitesse de cristallisation du phénol était notablement diminuée par adjonction d'eau ou de crésol.

(1) *Annales de l'Ecole Normale supérieure*.

(2) *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, t. XII, p. 545 (1893).

Mais c'est à Tammann et à ses collaborateurs Friedländer et Bogojawlenski qu'on doit sur la question un ensemble de recherches très complet, et qui a conduit à beaucoup de résultats imprévus et du plus haut intérêt. Comme d'une part les résultats de Tammann et ses hypothèses m'ont constamment guidé au cours de mes propres recherches, et que d'autre part il n'existe pas à ma connaissance de résumé un peu complet de ces travaux écrit en langue française, il m'a paru utile de les exposer ici avec quelques détails. Pour cela, je n'ai pu mieux faire que de m'en rapporter au livre récent de Tammann (1903) *Krystallisieren und Schmelzen* dont les pages suivantes ne sont qu'une adaptation. J'exposerai ensuite les travaux sur la question parus postérieurement à la publication de ce volume.

D'une façon générale, quand un seul cristal se développe dans une solution sursaturée, chaque face grandit avec une vitesse différente dirigée suivant une normale à cette face. La vitesse de cristallisation de chaque face, dans un cristal donné, est donc proportionnelle à la distance de cette face au point origine de la cristallisation. La question se complique singulièrement du fait que ces vitesses sont fonction du degré de surfusion du corps en expérience, ainsi que la concentration dans le cas des solutions. En effet on constate que la forme d'un cristal, le nombre de ses faces, etc., dépend des circonstances de sa formation. La solution générale du problème des vitesses de cristallisation est donc difficile à obtenir en l'état actuel de la science.

En fait, on n'a réussi jusqu'ici qu'à faire quelques essais sur le plus grand de ces vecteurs vitesse, et comme nous l'expliquerons plus loin, à une seule température, la température de fusion du corps considéré.

Si l'on enferme en effet le corps surfondu dans un tube en U étroit, et qu'on fasse cesser la surfusion, les cristaux vont se développer, mais ce développement n'étant possible que dans une seule direction, il arrivera forcément qu'il s'effectuera avec la vitesse maxima, autrement dit les cristaux s'orienteront de façon à ce que la face qui possède la plus grande vitesse de cristallisation dans les circonstances présentes soit perpendiculaire à l'axe du tube. C'est cette vitesse que nous appellerons dorénavant *vitesse linéaire de cristallisation* ou plus simplement vitesse de cristallisation, puisque nous savons maintenant à quoi nous en tenir à son sujet.

Considérons alors un corps tel que la benzophénone, qui peut

rester en surfusion dans un intervalle de 100° au-dessous de son point de fusion. On peut se proposer de rechercher comment variera sa vitesse de cristallisation avec la *température du bain* dans lequel s'effectue cette cristallisation. C'est cette recherche qu'avaient entrepris Gernez et Moore : mais l'intervalle dans lequel ils avaient fait leurs mesures atteignait seulement une vingtaine de degrés. Ils avaient été arrêtés, soit par les valeurs trop considérables que prenait la vitesse, soit par l'impossibilité de maintenir le corps en surfusion.

Mais avec la benzophénone aucun de ces inconvénients n'existe et l'on constate alors facilement que la courbe qui représente la variation de la vitesse en fonction de la température du bain a la forme ci-contre (fig. 1) : au point de fusion de la benzo phénone,

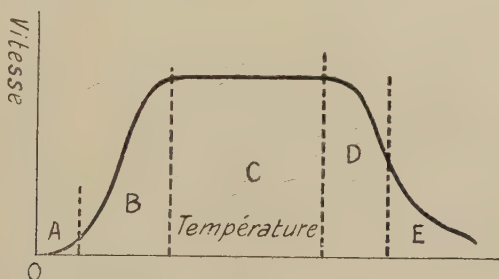


Figure 1.

représenté en O, la vitesse de cristallisation est naturellement nulle. Elle augmente ensuite à mesure que la température du bain s'abaisse, lentement d'abord (domaine A), puis plus rapidement (domaine B), jusqu'à atteindre une valeur maxima quand la température du bain est inférieure d'environ 30° à la température de fusion. Cette vitesse dans le cas présent est d'environ 55 m/m par minute. La vitesse reste ensuite constante dans un intervalle très considérable, d'environ 40 ou 50° (domaine C), enfin diminue très rapidement d'abord (domaine D), puis plus lentement (domaine E) jusqu'à devenir pratiquement nulle. Ainsi si d'un bain à 0° où la cristallisation se propage avec sa vitesse maxima on plonge le tube à expérience dans un bain acide carbonique solide et acétone, toute propagation est empêchée. En laissant la température remonter doucement, le mouvement de la couche qui cristallise devient perceptible à -35° , puis croît rapidement jusqu'à sa valeur maxima constante. Cette loi de variation est, comme l'ont montré de nombreuses autres recherches,

typique pour tous les corps dont la vitesse maxima de cristallisation est supérieure à 3 m/m par minute. Nous verrons un peu plus loin comment la forme de la courbe se modifie pour des vitesses inférieures à 3 m/m par minute.

Si l'on analyse de plus près le phénomène, voici les apparences qu'il présente dans les divers domaines.

Dans le domaine A (1° à 5° au-dessous du point de fusion), les cristaux qui se forment sont gros, distincts, et par suite leurs facettes sont placées de façon très variable par rapport à l'axe du tube, surtout si celui-ci n'est pas extrêmement fin : il en résulte que les valeurs de la vitesse trouvées sont très discordantes. De plus les courants de convection thermique ainsi que ceux qui résultent de la présence d'impuretés influent aussi très notablement, tant sur la vitesse que sur la forme des cristaux. Ces courants de convection accélèrent d'ailleurs la vitesse en permettant à la solution qui avoisine le cristal de se renouveler et par suite de rester sursaturée. Ainsi dans un tube de 3 m/m de diamètre, la cristallisation de la benzophénone à 1° au-dessous de son point de fusion avance de 10 c/m en 24 heures tandis que dans un tube de 0 m/m 5 cet avancement nécessite trois fois plus de temps. Enfin, la cristallisation au fur et à mesure qu'elle se produit, accumule les impuretés dans la partie liquide, de sorte que la propagation cesse à cause de l'abaissement du point de fusion. Il s'ensuit que toute mesure exacte est impossible dans ce domaine.

Dans le domaine B qui s'étend d'environ 5° à 30° au-dessous du point de fusion, il se forme dans le tube des aiguilles cristallines qui croissent parallèlement à son axe. Au début de ce domaine, les fils se forment exclusivement à la périphérie du cylindre liquide en surfusion. Vers la fin de ce domaine, au contraire, et au début du domaine C, la cristallisation progresse par la partie centrale du tube.

Dans le domaine D, on n'observe pas une vitesse de cristallisation constante durant toute la propagation ; enfin dans le domaine E on reconnaît qu'il ne reste aucun liquide entre les cristaux ; toute la masse du liquide cristallise instantanément dans la couche qui se propage.

Voici comme Tammann explique ces différents aspects et ces différentes valeurs.

La cristallisation, d'après lui, subit dans le domaine B une action retardatrice, due à l'influence de la chaleur mise en liberté par la cristallisation.

En effet, quand une partie de liquide cristallise, la chaleur qui en résulte chauffe les couches voisines ; il faut alors attendre que le refroidissement produit par le bain permette aux couches liquides de reprendre la température qu'elles possédaient. Tant que cette vitesse de refroidissement est faible, la cristallisation ne peut pas se propager avec la vitesse caractéristique du corps considéré ; c'est donc cette vitesse de refroidissement qui conditionne la propagation : en d'autres termes, ce qu'on observe dans ce domaine, c'est une grandeur qui dépend de la vitesse, et par suite des conditions du refroidissement. Plus ce refroidissement est rapide, c'est-à-dire toutes choses restant égales, plus la température diminue, plus la vitesse de cristallisation observée est grande : et ceci dure jusqu'à ce que le refroidissement soit devenu assez rapide pour que la cristallisation puisse se propager avec la vitesse maxima qui lui est propre. C'est pour cela que dans ce domaine la cristallisation s'effectue sur les parois : c'est là en effet que la vitesse de refroidissement, et par suite la vitesse de cristallisation mesurée est le plus considérable.

Dans le domaine C, la vitesse de cristallisation a atteint la valeur qui caractérise le corps étudié. A la couche de séparation règne une température bien définie, la température de fusion du corps. La vitesse observée est donc *la vitesse de cristallisation à la température de fusion*. Il est évident que si la vitesse de refroidissement augmente, c'est-à-dire si la température diminue, la chaleur de cristallisation ne sera pas suffisante pour maintenir cette température de fusion ; la vitesse de cristallisation devra alors diminuer, conformément à cette règle générale que toute vitesse de transformation diminue avec la température ; par suite la courbe après avoir atteint un maximum devrait diminuer. Mais d'une part, la chaleur fournie par la cristallisation dépend de la quantité de corps qui cristallise : cette quantité qui va en augmentant compense l'effet retardateur de l'abaissement de température. D'autre part, quand le tube a des dimensions un peu notables (au-dessus de 1 m/m) la vitesse de cristallisation est bien diminuée au voisinage des parois ; mais les échanges de chaleur avec le centre du tube étant plus difficiles, la vitesse de cristallisation y conserve sa valeur : pour ces deux raisons la vitesse reste constante dans un intervalle de température qui peut être considérable. On voit que ce que nous venons de dire explique très bien le fait observé que les cristaux, dans le domaine C, naissent dans le centre du tube.

Enfin, dans le domaine D, la quantité de chaleur dégagée par la cristallisation en masse du liquide n'est plus suffisante pour élever la température de la couche qui cristallise jusqu'à la température de fusion, il s'ensuit que la propagation s'effectue à une température inférieure à la température de fusion, et, par suite, d'après la règle générale que nous rappelions plus haut, elle diminue rapidement. — Tammann signale d'ailleurs le fait que dans ce domaine D, on n'observe pas de vitesse constante à proprement parler, si la vitesse est un peu considérable. En effet, dans ce cas, les couches plus éloignées de la couche de cristallisation s'échauffent par conductibilité et la vitesse croît alors très rapidement avec le temps jusqu'à la valeur maxima. Ce n'est que quand la vitesse est suffisamment lente (domaine E) que le refroidissement est assez rapide pour empêcher tout échauffement au-delà de la couche immédiatement voisine de celle qui cristallise, et qu'on observe alors de nouveau une vitesse bien constante.

Il résulte de cette manière d'expliquer la variation de la vitesse de cristallisation avec la température plusieurs conséquences, qui sont accessibles à l'expérience et facilement vérifiées.

1° Dans le domaine B, avons-nous dit, c'est la vitesse de refroidissement qui conditionne la vitesse de la cristallisation : il s'ensuit que dans cette région le résultat trouvé par Moore, à savoir que la vitesse est indépendante du diamètre du tube, ne peut pas être rigoureusement exact ; parce qu'il est manifeste que l'absorption de chaleur par le bain, c'est-à-dire en définitive le refroidissement sera d'autant plus énergique par rapport à la quantité de chaleur, autrement dit au volume mis en jeu, que le tube sera plus fin. — Pratiquement pour les tubes de verre avec lesquels on opère, et quand la vitesse de cristallisation est notable, les variations ne sont pas très considérables quand le diamètre des tubes varie de 0,2 à 6 m/m. Néanmoins, dans le premier cas, on constate nettement une augmentation de la vitesse dans le domaine B, et une diminution correspondante dans le domaine C. Ce qui conditionne en effet la valeur de la vitesse à une température donnée du bain et par suite l'étendue du domaine B, c'est le rapport entre la surface refroidissante et la chaleur dégagée, laquelle est proportionnelle au volume. Ce rapport devient extrêmement petit quand les dimensions linéaires deviennent très petites : en d'autres termes, dans un filet liquide infiniment mince, le domaine B ne devrait pas exister et

dès au-dessous de la température de fusion, à laquelle la vitesse de cristallisation aurait la valeur maxima, cette vitesse devrait diminuer.

On se rapprochera naturellement encore plus des conditions théoriques du refroidissement parfait, très mal réalisées dans des tubes de verre, en mettant le liquide à cristalliser en contact avec un métal. L'expérience a été tentée en plaçant à l'intérieur d'un tube de verre à mince paroi, rempli du liquide surfondu un cylindre de cuivre remplissant presque entièrement l'intérieur du tube.

Les points obtenus par ce procédé donnent la courbe A (fig. 2)

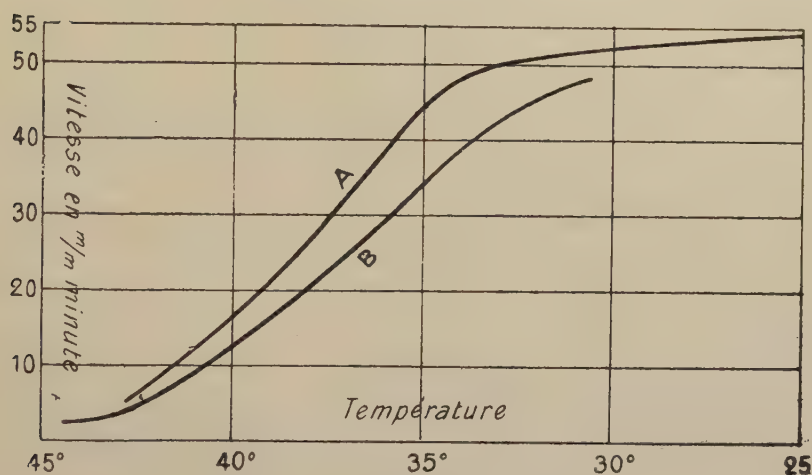


Figure 2.

tandis que la courbe B représente les valeurs obtenues dans un tube en verre de 1 m/m intérieur. Entre 32° et 37° l'augmentation est considérable : elle est due à ce que le cylindre de cuivre, grâce à sa conductibilité considérable, absorbe beaucoup plus rapidement que le verre la chaleur dégagée.

On peut donc affirmer que toute autre valeur que la valeur maxima de la vitesse n'a aucune signification simple. Elle est égale en effet à cette vitesse maxima, moins l'influence retardatrice de la chaleur de cristallisation, laquelle dépend des conditions de conductibilité du liquide et du bain. Ces valeurs ne peuvent donner presque aucun renseignement sur la variation *vraie* de la vitesse de cristallisation avec la température du liquide au moment où il cristallise.

2° Des hypothèses faites plus haut résulte de plus que pour une égale vitesse de cristallisation et des conditions à peu près identiques de conductibilité extérieure, la région B doit être d'autant plus étendue que la chaleur de fusion du corps considéré est plus considérable ; de même la région de constance C.

Pour faire cette comparaison au moins d'une façon grossière, on peut encore s'adresser à la benzophénone. On peut mesurer en effet : la vitesse de cristallisation de la benzophénone I (point de fusion $48^{\circ},3$), celle d'une modification cristalline dite benzophénone III (point de fusion $25^{\circ},3$) et enfin la vitesse de transformation de la benzophénone III en I, car ce que nous venons de dire s'applique bien entendu à n'importe quelle vitesse de transformation d'un état dans un autre plus stable à la même température.

La chaleur de fusion de la benzophénone I est de 23,4 g. cal., celle de la variété III de 20 cal. 2 et la chaleur de transformation de 3 cal. 2 seulement. Le graphique ci-contre (fig. 3) montre que

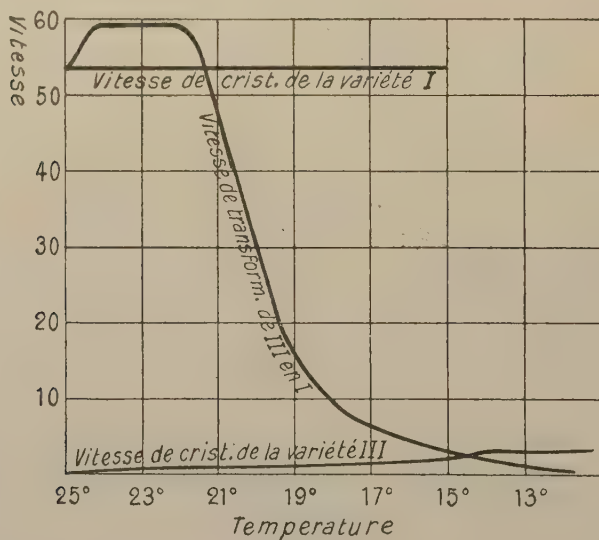


Figure 3.

le domaine de la vitesse variable B s'étend sur 1° pour la vitesse de transformation alors que nous avons vu qu'il est de 20° et plus pour la vitesse de cristallisation de la variété I. De même le domaine de la vitesse constante s'étend sur 3° dans le premier cas, sur 45° dans le second.

3° Enfin la forme de la courbe doit aussi dépendre, toujours en se plaçant au même point de vue, de la valeur même de la vitesse de cristallisation. En effet la chaleur mise en liberté dans l'unité de temps, toutes choses égales d'ailleurs, diminue avec la vitesse de cristallisation, et par suite le domaine où la vitesse reste constante peut finalement se réduire à un point, l'influence retardatrice du refroidissement, qui reste le même, prenant de plus en plus d'importance, de sorte que la courbe qui représente les variations de la vitesse avec la température du bain possède un véritable maximum. Plus l'enlèvement de température sera rapide, toutes choses égales d'ailleurs, plus rapidement ce maximum devra être atteint : en d'autres termes, la température du maximum devra se rapprocher de la température de fusion quand on diminuera le diamètre du tube à expériences. Le diagramme ci-contre (fig. 4) donne les variations de la vitesse de cristallisation de la salipyrine I (point de fusion $91^{\circ}8$) et de la salipyrine II (point de fusion $86^{\circ}3$) avec la température : les diamètres en m/m des tubes de verre employés sont inscrits sur les courbes. On voit très nettement le déplacement du maximum dans le sens prévu, en même temps que la valeur de ce maximum diminue : il semble donc que la chaleur dégagée par la cristallisation est absorbée trop rapidement, quand le diamètre du tube est petit, pour que la température à laquelle se trouve la couche qui cristallise puisse atteindre la température de fusion. Dans ce cas, la vitesse maxima elle-même n'a plus de signification précise.

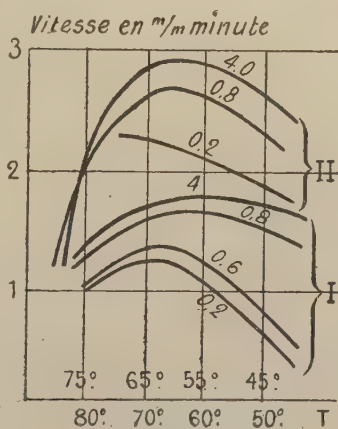


Figure 4.

En résumé, la vraie variation de la vitesse en fonction de la température sur la couche de cristallisation devrait être représentée par une courbe telle que AD (fig. 5), tandis que la courbe expérimentale obtenue en prenant comme température celle du bain est figurée en OBC. On voit que malgré la complication apparente du phénomène l'explication générale est très simple. La cristallisation dégage par unité de temps une certaine quantité de chaleur : les conditions de refroidissement extérieur (con-

ductibilité, température du bain) en absorbant une certaine partie par unité de temps; le reste est employé à échauffer le

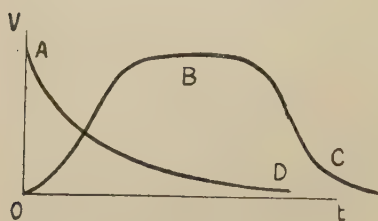


Figure 5.

liquide qui cristallise jusqu'à une certaine température, qui ne peut pas dépasser la température de fusion. C'est cette température qui constitue la température *vraie* à laquelle doit se rapporter la vitesse mesurée.

En l'état actuel de la science il est impossible d'avoir la pré-

tention de chercher même à esquisser une théorie quelconque ayant pour but de donner la valeur de cette température vraie en fonction des données du problème; tout au plus peut-on essayer, comme l'a fait Wilson (1), de déterminer expérimentalement cette température vraie ou du moins une valeur approchée. Pour cela il plaçait une pince thermoélectrique dans le liquide lui-même. Ce liquide était du salol et la vitesse de cristallisation maxima atteignait seulement 4 m/m par minute. Grâce à cette faible vitesse, on pouvait penser obtenir avec quelque précision la température au passage de la couche de cristallisation sur la soudure thermoélectrique. La relation qu'il s'agissait de vérifier, tirée de considérations théoriques, était la suivante :

$$V = c \frac{\theta_0 - \theta}{\gamma}$$

V est la vitesse de cristallisation, θ_0 la température de fusion, θ la température *vraie* à la surface de séparation du solide et du liquide et γ la viscosité, c est une constante qui dépend du corps étudié.

On voit que γ augmentant très rapidement quand θ diminue, si on choisit c par la condition que la valeur maxima de la fonction soit V_1 , vitesse de cristallisation maxima, la fonction V augmentera d'abord, puis γ croissant beaucoup plus vite que $\theta_0 - \theta$, passera par un maximum et enfin tendra vers 0. Les expériences faites vérifient approximativement cette formule.

En fait, les courbes de la figure 6 montrent bien comment varie la courbe dans sa branche ascendante avec le diamètre du

(1) *Philosophical Magazine*, t. V, p. 238 (1900).

tube. La courbe corrigée est très sensiblement la même pour les deux tubes et représente par suite la vraie variation avec la température. On voit que le maximum est beaucoup plus vite atteint.

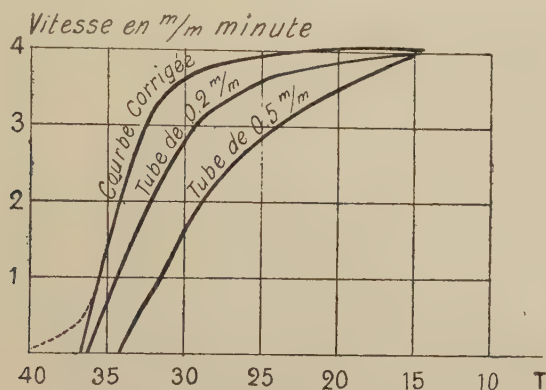


Figure 6.

Néanmoins on est encore loin de la courbe théorique, où le maximum devrait être atteint dès la température de fusion. Il y a même contradiction entre la formule de Wilson et la forme théorique de la courbe donnée par Taumann, puisque la vitesse d'après cette dernière devrait diminuer et non augmenter comme l'indique la formule un peu au-dessous du point de fusion.

Nous avons déjà vu que le domaine D est le seul où Tammann signale le fait que la vitesse varie avec le temps. Cette vitesse, faible quand la cristallisation commence, s'accélère rapidement, à cause de l'échauffement qui atteint les couches voisines et arrive en quelques secondes à la valeur maxima : la courbe représentative dans ce domaine est donc à peu près parallèle à l'axe des vitesses. On a sur la figure ci-contre (fig. 7) le résultat de l'expérience faite sur des tubes de verre de 1 m/m d'épaisseur de paroi, et dont les diamètres intérieurs sont de 0,9 — 0,5 — 0,3 m/m. A la température d'augmentation brusque, la surface de cristallisation forme un ménisque bien lisse ; au moment de cette augmentation ce ménisque devient rugueux. Dans le premier cas le liquide cristallisait en masse, et toute la chaleur produite était enlevée au fur et à mesure de la propagation : dans le second, la chaleur produite n'était pas toute absorbée : il en résulte naturellement d'une part une cristallisation incomplète,

et d'autre part l'élévation de température signalée plus haut, qui fait que la vitesse ne peut plus rester constante.

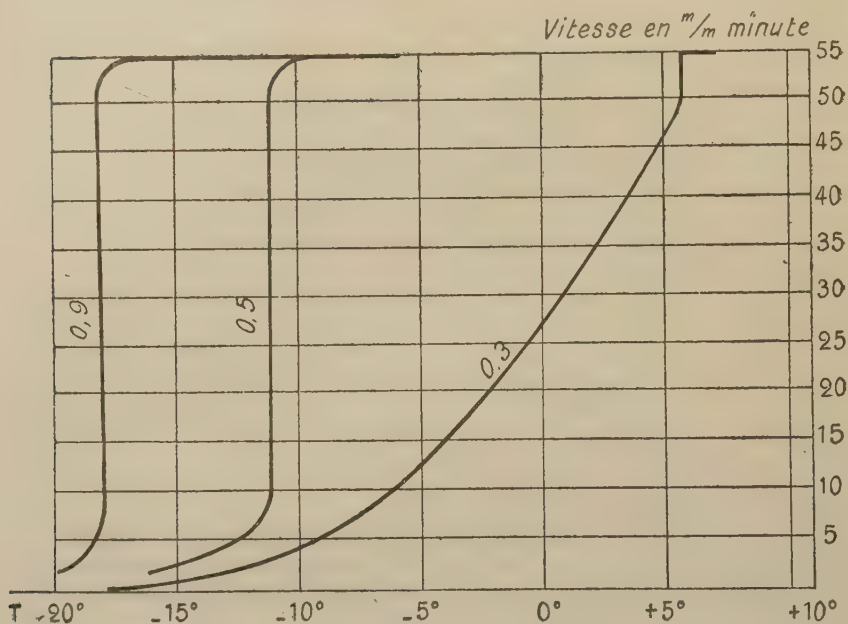


Figure 7.

Naturellement plus le tube est étroit, plus la température d'élévation brusque de la couche est élevée et par suite moins le domaine de la vitesse constante est étendu. Naturellement aussi dans cette région, la moindre variation dans les conditions du refroidissement produit une influence considérable sur la vitesse : c'est ainsi que le sens même de la propagation suivant qu'elle est dirigée de bas en haut ou de haut en bas, modifie la vitesse. Ce domaine est le seul où on constate cette différence avec le sens de la propagation.

Pouvoir decristallisation spontanée. — On avait remarqué depuis longtemps que les corps en surfusion ou les solutions sursaturées finissaient souvent par cristalliser sous l'influence soit du *temps*, soit de la *température*, l'augmentation du temps ou la diminution de la température ayant pour effet de faire apparaître dans le liquide des germes cristallins provoquant la solidification de toute la masse liquide. On avait cependant constaté que quelquefois la solution devenait visqueuse sans cristalliser (chlorure de zinc ou glucose en solution très concentrée, anhydride

borique fondu, glycérine, etc..). Ces faits isolés n'avaient pu être rattachés à une idée centrale.

Tammann a eu l'idée, à la suite de ses études sur la vitesse de cristallisation, de rechercher si le nombre des *germes cristallins par unité de temps et de volume ne serait pas fonction de la température*. Cette recherche n'était possible que si la vitesse de cristallisation était assez faible pour qu'on pût compter le nombre de germes apparus dans un temps T et un volume V , à une température θ . Il est évident qu'il ne peut s'agir ici d'une détermination rigoureuse. Mais, si on répète un grand nombre d'expériences dans les mêmes conditions, les chiffres obtenus oscillent autour d'une valeur moyenne, qui représentera le *nombre probable* de germes qui doivent apparaître dans les conditions de l'expérience et dans l'unité de temps et de volume. Il est de toute évidence que si ce nombre est très faible, il sera très mal déterminé, et pourra même être nul puisque nous ne le mesurons que pendant des temps et sur des volumes relativement petits. Il y aura donc une température limite à laquelle il nous *semblera* que la solution reste complètement stable.

L'état d'un corps en surfusion placé à des températures intermédiaires entre cette température limite et la température de fusion, état dans lequel le corps ne quitte pas spontanément son faux équilibre, est appelé par Ostwald état métastable (1). Mais il résulte des idées de Tammann que la limite de métastabilité n'existe pas, c'est-à-dire qu'elle varie si on dispose d'une masse suffisante du liquide surfondu, ou si on maintient pendant très longtemps le corps en surfusion : en d'autres termes *le pouvoir de cristallisation spontanée est une fonction continue de la température*.

Le pouvoir de cristallisation spontanée peut être mesuré même aux basses températures, auxquelles la valeur quasi nulle de la vitesse exigerait une observation de très longue durée. Il suffit en effet de mesurer le temps t pendant lequel le liquide est resté à la température θ et de le porter ensuite brusquement à une température θ' où la vitesse de cristallisation ait une valeur encore très faible, mais appréciable, et où le pouvoir de cristallisation au contraire soit très petit. On voit alors se développer immédiatement de petites sphères cristallines qui correspondent aux germes spontanément formés pendant le temps t et à la température θ , et invisibles à cette température. Le nombre de ces

(1) Voir Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*.

sphères divisé par le temps t et le volume V de la solution mesure le pouvoir probable de cristallisation spontanée à 0° .

On peut ainsi représenter par une courbe la variation du pouvoir de cristallisation avec la température. La figure 8 donne cette courbe pour la pipérine qui fond à 129° . Ce corps a été

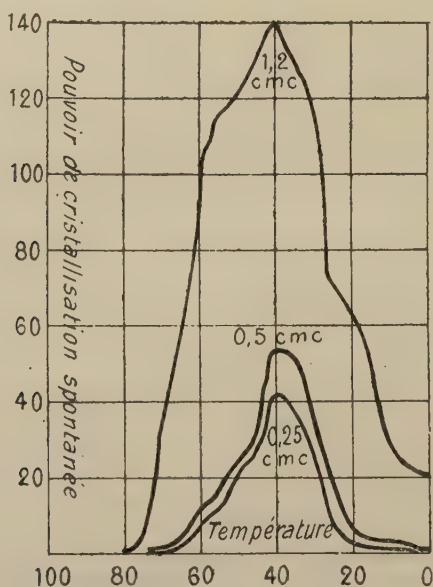


Figure 8.

porté à 135° , exposé pendant 10 minutes à t° et on a enfin compté combien de centres de cristallisation s'étaient transformés en noyaux en 4 minutes à 100° . Ce nombre a été rapporté à l'unité de temps et le chiffre obtenu a été porté sur les courbes qui se rapportent aux trois volumes différents 1,2 — 0,5 et 0,25 centimètres cubes. On voit que le pouvoir de cristallisation spontanée possède un maximum très fort à 40° et qu'il est déjà insignifiant à 80° et à 0° . On voit de plus que la valeur de ce maximum dépend du volume et lui est grossièrement proportionnel, tandis que sa position en est complètement indépendante.

L'addition au liquide de divers corps étrangers et même de poudres insolubles fait varier dans des proportions *considérables* la valeur du pouvoir maximum de cristallisation spontanée : elle altère au contraire fort peu la température de ce maximum.

De la considération simultanée de ces deux nouvelles cons-

tantes, vitesse de cristallisation et pouvoir de cristallisation spontanée, résulte l'explication la plus simple de *la possibilité ou de l'impossibilité d'obtenir les corps en surfusion*. Soit en effet O la température de fusion du corps considéré (fig. 9), ABC la

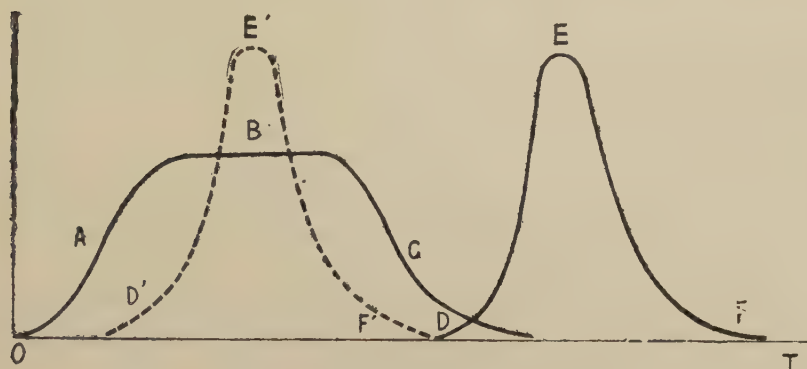


Figure 9.

courbe des vitesses, DEF celle des pouvoirs de cristallisation. La position relative des deux courbes peut varier de diverses façons : si elles s'enchevêtrent l'une dans l'autre en ABC, D'E'F' la surfusion ne pourra presque pas exister, puisque très peu au-dessous du point de fusion, il y aura cristallisation spontanée et que cette cristallisation se développera immédiatement vu la valeur relativement élevée de la vitesse. A mesure que la courbe D'E'F' s'éloigne vers la droite la surfusion devient plus facile. Si enfin ces deux courbes occupent deux positions nettement différentes (ABC et DEF), c'est la cristallisation qui devient à peu près impossible : au début parce que les germes manquent, et ensuite parce que, quelque abondants qu'ils soient, ils ne peuvent plus se développer. Cependant il est bien évident que si le corps reste un temps suffisant à la température correspondant au maximum de la courbe du pouvoir de cristallisation spontanée, l'abondance des germes suppléera à leur absence de propagation et le corps reprendra *petit à petit* l'état cristallin.

Enfin, si le corps est maintenu à une température inférieure à celle qui correspond à la fin de la courbe DEF, le corps restera indéfiniment en surfusion et l'état instable du liquide surfondu sera devenu un état stable. Cet état est celui que nous appelons l'état *amorphe* et qui n'est autre que l'état liquide surfondu dans lequel la viscosité est devenue considérable. *Un corps amorphe*

n'est autre chose qu'un corps en surfusion stable. Il suffit pour l'obtenir dans cet état que la température du maximum de la vitesse de cristallisation diffère nettement de celle du maximum de cristallisation spontanée, et d'autre part qu'on ait traversé assez rapidement le domaine DEF pour qu'il n'ait pas pu se produire un trop grand nombre de germes cristallins. Il est de plus évident que deux autres conditions favorisent la formation de l'état amorphe, à savoir la faible valeur de la vitesse maxima, ainsi que celle du pouvoir de cristallisation maximum.

Comme illustration de l'exposé précédent, on peut citer le cas typique du verre. La complexité de sa composition a pour effet de lui donner une très faible vitesse de cristallisation, car nous verrons dans un instant que la vitesse de cristallisation d'un corps impur est toujours inférieure à celle du même corps pur. De plus sa haute température de fusion fait qu'il se refroidit assez vite à l'air pour ne pas séjourner trop longtemps à une température où il pourrait prendre l'état cristallin. On l'obtient donc facilement sous la forme amorphe stable. Mais chacun sait que maintenu pendant quelque temps à une température assez élevée, ou pendant des siècles à la température ordinaire, le verre reprend l'état cristallin : on dit qu'il se *dévitriifie*. Son pouvoir de cristallisation existe à la température ordinaire, mais il est extraordinairement faible : il a au contraire à une certaine température, une valeur qui n'est pas négligeable.

Ceci explique aussi que l'état amorphe voisine si souvent dans la nature avec l'état cristallin, l'obtention de l'un ou l'autre de ces états dépendant de la vitesse du refroidissement ; or, les phénomènes cosmiques ont mis en jeu des conditions de refroidissement et de durée que ne nous permettent pas nos laboratoires.

Tammann a d'ailleurs fait un essai sur 153 corps et a trouvé que 38 o/o de ces corps pouvaient être obtenus à l'état vitreux ou amorphe. En rendant le refroidissement plus rapide, on peut espérer obtenir tous les corps dans cet état.

Inversement, pour des corps chez qui l'état amorphe est la règle, comme les silicates et les borates, ces considérations permettent de prévoir qu'en se plaçant dans des conditions convenables, on arrivera toujours à les obtenir à l'état cristallin. En fait, l'anhydride borique est jusqu'ici le seul exemple d'un corps qu'on n'ait pu obtenir qu'à l'état amorphe.

Variation de la vitesse maxima de cristallisation avec l'état de

pureté du corps. — Nous avons déjà dit plus haut que la vitesse maxima de cristallisation est *une constante spécifique* du corps étudié, au même titre que sa densité ou sa température de fusion. Elle dépend à un très haut degré de la nature du corps. Voir le tableau dressé par Tammann (*Krystallisieren und Schmelzen*, p. 146 et 147) qui contient 34 corps, la vitesse maxima varie de 1.117 m/m par minute pour le butylphénol, à 1 m/m par minute pour la modification II du salol. Peu de constantes spécifiques montrent des variations relatives de cet ordre. Cette constante, comme toutes les autres, dépend aussi de l'état plus ou moins grand de pureté du corps, et là aussi les variations sont considérables. Le diagramme ci-contre (fig. 10) dû à Bogojawlenski

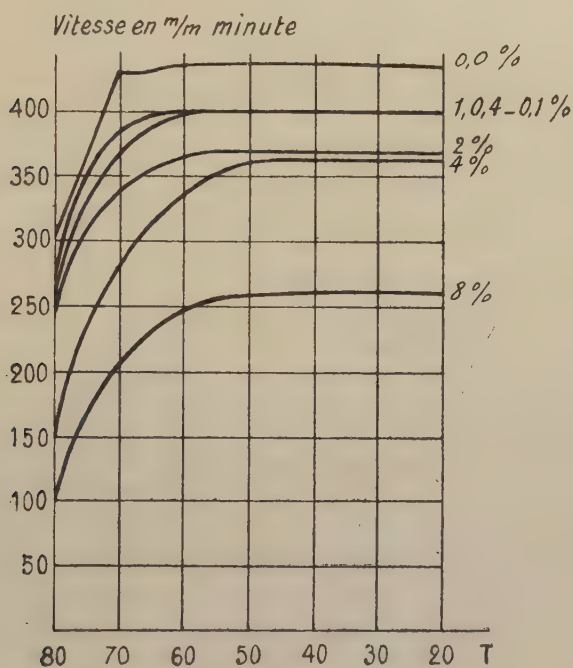


Figure 10.

donne une idée de ces variations. Il a trait au benzile, dans lequel on dissout de la benzophénone. Le benzile a été cristallisé cinq fois, jusqu'à ce que sa vitesse de cristallisation ne montre plus d'augmentation. Les chiffres marqués sur les courbes indiquent le pourcentage de la benzophénone ajoutée. Il est à noter que 0,1, 0,4 et 1 0/0 de benzophénone paraissent produire

le même abaissement. Il n'en est pas de même quand au lieu de benzophénone on emploie le sulfonal. L'abaissement est alors très régulier. Enfin il faut noter aussi à ce propos les remarques de Dreyer, qui a mesuré les vitesses de cristallisation de l'acide orthobenzylcarbonique. L'addition à cet acide d'acide benzoïque diminue la vitesse de cristallisation dans le domaine où elle est constante, mais l'augmente, quand la quantité d'impureté n'est pas trop considérable, sur la branche descendante de la courbe des vitesses, à basse température.

Il était naturel de chercher la relation numérique qui lie l'abaissement de la vitesse de cristallisation avec la concentration et la nature de l'impureté. Tel a été le but du travail entrepris par Von Pickardt (1) et que nous allons exposer un peu complètement par suite de la nécessité où nous nous trouverons de le comparer à nos propres recherches.

Je ne dirai que peu de chose sur le dispositif expérimental. Le corps employé était la benzophénone. La constance de la température du bain et son agitation étaient assurées par le fait que le tube à expériences plongeait dans un deuxième tube plus large dans lequel passait un courant d'eau à température bien définie, provenant d'un thermostat. Le tube à expérience était capillaire, et portait une division centimétrique. Les temps étaient en général mesurés sur 10 c/m avec un compteur à secondes. Ce n'est que pour vérifier si la vitesse était toujours bien constante qu'il a été nécessaire d'opérer sur 1 c/m seulement, et dans ce cas de faire appel à un système à inscription électrique. On vérifie ainsi, dans les limites d'erreur du système, la constance de la vitesse à une même température et pour le même tube. Une expérience fut faite pour étudier l'influence du diamètre du tube. Elle montra que dans un tube de 0,37 m/m de diamètre la vitesse maxima était abaissée de 1/50 environ de sa valeur dans un tube de 0,67 m/m. En conséquence, les tubes adoptés pour les expériences avaient 0,8 à 1 m/m et étaient à parois aussi minces que possible.

Avant de commencer les recherches on détermina d'abord la courbe des variations de la vitesse avec la température du bain, d'une part pour la benzophénone pure, et d'autre part pour la benzophénone additionnée d'acide benzoïque (8 molécules d'acide benzoïque pour 100 molécules de benzophénone) (fig. 11).

(1) *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, t. XLII, p. 17 (1902).

Je dois citer ici comme particulièrement intéressant parce qu'il se rapproche de mes résultats le fait que la vitesse maxima, principalement pour le corps pur, ne reste constante dans aucun intervalle de température : la courbe des vitesses a un véritable

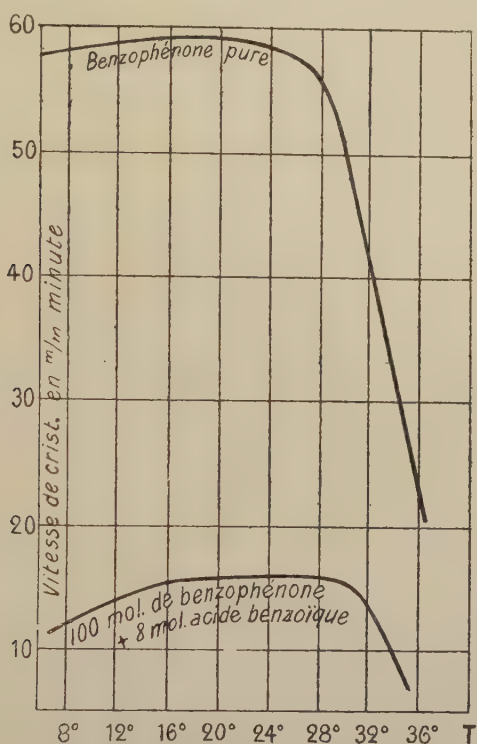


Figure 11.

maximum, alors que d'après Tammann elle reste bien constante dans un large intervalle. Voici en effet les valeurs trouvées par Von Pickardt :

Températures :

8° 12°5 16° 20° 23° 26° 30° 35°

Vitesses :

58.21 58.91 59.19 59.58 58.97 57.85 50.35 27.36

Il est vrai que Von Pickardt ajoute que les différences se rapprochent de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience. En effet les temps sur 10 c/m dans une série de 15 mesures, varient entre 100,4 et 101,6, c'est-à-dire que l'erreur relative commise

sur la vitesse est d'au moins $1/100$ (Entre parenthèses, ceci rend inutile au moins le deuxième chiffre décimal dans les valeurs données de la vitesse). Mais il paraît évident, étant donné la continuité des variations, qu'il ne s'agit pas ici d'erreurs sur la mesure d'une même valeur. Ajoutons d'ailleurs à ce propos, que la vitesse maxima de la benzophénone donnée par Tammann était de $55,6$ m/m par minute. La benzophénone commerciale a une vitesse de $47,7$ m/m par minute. Après de minutieuses purifications, Von Pickardt obtint une benzophénone de vitesse $59,35$ m/m par minute.

Une série de quatre expériences, faite avec encore plus de soin, donna les nombres :

60,85 60,85 60,24 59,55

De là résulte que la benzophénone employée par Tammann était bien loin d'être pure. Le corps même obtenu par Von Pickardt n'était peut-être pas complètement pur. Von Pickardt cherche alors à calculer la vitesse de cristallisation du corps pur par une méthode que nous n'exposerons pas. Elle présuppose en effet l'exactitude de la loi donnée par lui et qui relie la concentration à la diminution de la vitesse. Or, cette loi, précisément pour les faibles concentrations, montre des écarts considérables. Il nous paraît donc nécessaire de faire des réserves sur la correction apportée par Von Pickardt. Cette correction est d'environ $10/100$. La valeur *vraie* de la vitesse de cristallisation maxima de la benzophénone pure serait de $61,5$. Le fait que l'on opère avec de la benzophénone impure rend nécessaire, dans les expériences ultérieures, des corrections qu'on détermine facilement, connaissant la quantité d'impureté que contient la benzophénone employée.

Les lois trouvées par Von Pickardt sont alors celles-ci :

1° *La diminution de la vitesse maxima de cristallisation est proportionnelle à la racine carrée de la concentration, exprimée en parties de l'impureté pour 100 parties de la dissolution.*

2° *Des substances différentes dissoutes en quantités proportionnelles à leurs poids moléculaires respectifs dans une même quantité d'un dissolvant abaissent également la vitesse de cristallisation de ce dernier.*

Ces lois se résument dans la formule suivante :

$$V - V' = k \sqrt{\frac{n}{100 + n}}$$

où V est la vitesse maxima du dissolvant pur; V' la vitesse maxima obtenue quand on dissout n molécules d'impureté pour 100 molécules du corps pur et enfin k une constante qui ne dépend que du solvant et non du corps dissous.

Les expériences de Von Pickardt étaient toutes faites à la température de 20°. On s'était assuré que le maximum était bien atteint à cette température, même quand la benzophénone avait dissous une assez grande quantité d'impureté.

Les résultats de Von Pickardt sont très nets pour ce qui a trait à la seconde des deux lois. Le poids moléculaire des corps dissous variant entre 94 pour le phénol et 336 pour le dibromo-anthracène, la constante k ne varie qu'entre 16 et 19 en moyenne.

La première loi se vérifie avec moins d'exactitude, surtout quand la concentration est faible. Voici à titre d'exemple, trois des tableaux obtenus par Von Pickardt. Les valeurs indiquées ont subi quelques corrections.

Dissolvant : Benzophénone

Corps dissous : Naphtaline

n	$V-V'$	K
—	—	—
8	50,81	18,65
8	50,81	18,65
4	32,19	16,39
4	38,06	19,37
2	26,08	18,57
1	18,03	18,00
1/4	8,41	16,40
1/16	4,05	14,68

Acide salicylique

8	45,36	16,66
4	33,06	16,83
2	24,25	17,26
1	17,34	17,31
1/4	11,08	21,59
1/16	5,63	20,49

Anhydride benzoïque

25	61,02	13,64
20	60,19	14,73
16	59,17	15,92
12	56,29	17,88
8	49,69	18,24
4	36,72	17,68
4	34,70	17,66
2	23,95	17,04
2	24,04	17,11
1	17,22	17,19
1	17,11	17,08
1/2	11,77	16,46

De ces tableaux découlent quelques conséquences. Tout d'abord, je n'ai pas très bien compris comment toutes les concentrations déterminées se trouvent être des nombres entiers. Il ne s'agit cependant pas là de points pris sur une courbe, puisque les tableaux donnent les temps mesurés pour chacune de ces concentrations et pour quatre expériences différentes chaque fois. Il faut donc qu'on ait pesé chaque fois une quantité de corps pur et d'impureté exactement multiple du poids moléculaire ce qui devait être assez difficile. Une autre remarque déjà faite d'ailleurs, c'est l'inutilité du second chiffre décimal. La précision à laquelle on doit prétendre peut, nous l'avons vu, atteindre au plus le $1/100$. En fait, si le cas de l'anhydride benzoïque donne des résultats tout à fait d'accord dans ces limites, ce n'est pas le cas général. On voit, par exemple, pour la naphthaline, que deux déterminations de la vitesse à la même concentration donnent des nombres très différents (32 et 38). L'exactitude de la première loi de Von Pickardt n'est donc pas absolument démontrée. En tous cas, comme le fait d'ailleurs remarquer l'auteur lui-même, cette loi n'est plus valable quand la concentration augmente notablement, comme on le voit dans le cas de l'anhydride benzoïque. Enfin il faut faire aussi des réserves quand la concentration est inférieure à 1 molécule o/o molécules de solvant. Les exemples donnés montrent dans ce cas des variations considérables de la constante K. Il est vrai que ceci n'est pas étonnant et peut s'expliquer facilement. En effet, l'erreur absolue sur la vitesse subsiste sur la différence

des vitesses, et par suite quand cette différence devient petite, l'erreur relative peut devenir considérable. D'autre part, la vitesse maxima, nous l'avons vu, n'a pu être déterminée expérimentalement. Du chef des calculs et corrections faites peut provenir une autre erreur. Enfin les déterminations des faibles concentrations sont plus sujettes à erreur, et d'après la forme de la courbe au voisinage de la vitesse maxima, la moindre variation de la concentration produit des variations notables dans la vitesse. Pour toutes ces raisons, on peut adopter en première approximation la loi de la racine carrée comme représentant le phénomène étudié, et principalement pour des concentrations comprises entre 1 et 8 molécules de corps dissous dans 100 molécules de solvant.

Quelques corps donnent des valeurs de la constante K différentes du nombre moyen 17. On peut les interpréter facilement en disant que le poids moléculaire des corps dissous est dans cet état 2, 3, ou 4 fois plus considérable. Un cas, il est vrai, est plus embarrassant : la constante K a augmenté : il faudrait en conclure que le poids moléculaire en dissolution est plus petit, c'est-à-dire qu'il y a dissociation.

En passant, Von Pickardt a étudié la manière dont se comportent les mélanges et a montré que dans ce cas la diminution de vitesse était donnée par la relation :

$$V - V' = k\sqrt{c_1 + c_2 + c_3}$$

et non par
$$V - V' = k[\sqrt{c_1} + \sqrt{c_2} + \sqrt{c_3}]$$

c_1 , c_2 , c_3 étant les concentrations moléculaires respectives des corps dissous dans un même solvant.

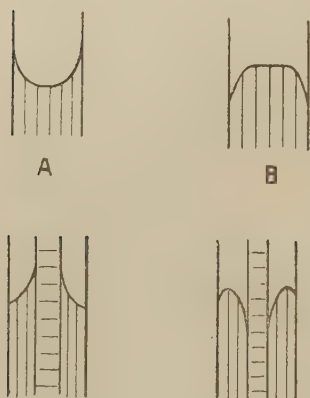
Enfin les résultats obtenus avec l'anhydride benzoïque comme dissolvant sont beaucoup moins satisfaisants, et je me contente de signaler leur existence.

Pour terminer l'exposé des recherches récentes sur le sujet, je citerai le travail de Borodowsky (1) sur les faibles vitesses de cristallisation.

On a vu plus haut que Tammann avait eu soin d'indiquer que la forme de la courbe des vitesses changeait quand cette vitesse devenait moindre que 3 m/m par minute. Le domaine de la vitesse maxima constante se réduit à un point, c'est-à-dire que la courbe passe par un maximum. Voici les conclusions de Boro-

(1) *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, t. XLIII, p. 75 (1903).

dowsky : Ce maximum pour des tubes d'égal diamètre a lieu en général vers 15° à 20° au-dessous du point de fusion. Il se déplace vers les hautes températures quand on diminue le diamètre du tube et en même temps la vitesse maxima diminue. Avant d'atteindre ce maximum, le profil de la surface de cristallisation



est celui d'un ménisque tournant sa concavité vers le liquide (A); la vitesse est en effet plus grande sur les bords où l'enlèvement de chaleur est plus rapide : c'est l'inverse après que le maximum a été atteint : le ménisque tourne sa convexité vers les bords, la chaleur étant trop rapidement enlevée sur les bords (B). Si l'on plonge un fil de cuivre dans le liquide, les effets obtenus sont encore augmentés : un simple coup d'œil sur les figures 11 bis en donne une idée, et l'explication est évidente.

Figure 11 bis.

Tel est l'état actuel de nos connaissances sur la question. Il ne faut pas

se dissimuler que ces connaissances sont fort imparfaites et superficielles, quelquefois même contradictoires : il n'en est pas moins vrai qu'elles ont permis de rassembler nombre de faits intéressants, et qu'elles s'expliquent assez simplement à la lumière des hypothèses de Tammann.

C'est pourquoi je me suis proposé de rechercher dans cette étude, si les résultats de Tammann et de ses élèves se retrouvent sans modifications profondes si l'on s'adresse, non plus comme ils l'ont fait aux substances organiques, mais aux hydrates cristallins (sels hydratés).

Les questions qui se posent sont alors les suivantes :

I. Un sel hydraté en surfusion a-t-il une vitesse linéaire de cristallisation, fonction de la température et fonction analogue à celle que nous avons déjà appris à connaître. En d'autres termes, cette vitesse augmente-t-elle avec le degré de surfusion, pour rester constante et diminuer enfin à une température suffisamment inférieure à la température de fusion ?

II. La vitesse constante maxima ainsi obtenue est-elle caractéristique du sel étudié, c'est-à-dire indépendante de toutes conditions extérieures (forme et grosseur des tubes à expérien-

ces, nature du bain, etc.), et en même temps de quoi dépend la forme de la courbe dans les domaines où la vitesse varie?

III. Enfin la vitesse maxima est-elle diminuée par l'addition d'une impureté, et si cette diminution a lieu comment varie-t-elle avec la concentration de l'impureté?

Comme cas particulier de ce dernier paragraphe, il faut citer d'une façon spéciale celui où l'impureté ajoutée est, soit de l'eau, soit du sel anhydre. Dans l'un et l'autre cas, il doit y avoir abaissement de la vitesse maxima de cristallisation.

Or, ajouter de telles impuretés revient simplement à mesurer la vitesse de cristallisation de l'hydrate dans des solutions diversement concentrées : par suite, en faisant croître la concentration d'une façon continue on doit observer un maximum dans la vitesse linéaire de cristallisation quand la solution étudiée a même composition que le sel qui cristallise.

Peu de travaux ont été entrepris à ce jour pour répondre à ces diverses questions. Le mémoire de Gernez (1) qui contient tant de renseignements intéressants et qui m'ont été particulièrement utiles sur la cristallisation spontanée des hydrates, signale l'existence d'une vitesse de cristallisation. Il y indique déjà l'influence perturbatrice de la chaleur dégagée, ainsi que la nécessité pour avoir des mesures convenables, de renfermer la solution à étudier dans des tubes étroits; il donne alors les résultats suivants :

1° Pour des solutions identiques, la vitesse de cristallisation augmente quand la température s'abaisse.

2° Pour des solutions de même nature, mais de concentration différente, cette vitesse augmente avec la concentration.

3° Enfin des solutions différentes ont un coefficient spécial.

Gernez signale enfin le fait que dans les liquides très visqueux la cristallisation est toujours très lente. Il l'attribue à la difficulté qu'ont à s'établir les courants de convection et de diffusion : d'où il résulte que la couche de cristallisation qui n'est plus sursaturée, ne se mélange que difficilement avec les autres couches, et par suite que la vitesse de propagation ne peut être que lente.

On peut, d'après Gernez, produire les mêmes résultats en introduisant dans le liquide une poudre inerte, ce qui a pour effet d'augmenter artificiellement la viscosité.

Il est clair que ces idées rappellent sur plusieurs points celles

(1) *Annales de l'Ecole Normale Supérieure.*

de Tammann. Ce n'est cependant qu'après la publication des mémoires de Tammann que la question est reprise par Lidbury (1). Ce dernier a essayé de vérifier sur les hydrates la conclusion donnée tout à l'heure que la vitesse doit passer par un maximum quand la concentration de la solution est égale à celle de l'hydrate.

Les essais ont porté sur deux corps : l'acide sulfurique et le chlorure de calcium $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les résultats montrent nettement, dans le premier cas, d'abord que la vitesse va en augmentant quand la température diminue, ensuite qu'il existe un maximum. Voici d'ailleurs les nombres donnés par Lidbury. Les concentrations sont exprimées en acidité sulfurique totale pour 100 p. de la dissolution.

Vitesse de cristallisation, acide sulfurique.

Concentration en SO_4H_2 o/o	Vit. en m/m seconde	Température	Vit. à — 10°
101,27	0,16	— 16°8	0,082
	0,15	— 15°2	
	0,081	— 9°9	
	0,066	— 8°	
	0,044	— 5°	
100,9	0,24	— 17°5	0,14
	0,21	— 15°6	
	0,128	— 9°4	
100,65	0,30	— 17°2	0,24
	0,27	— 13°5	
100,39	0,44	— 14°6	0,43
	0,33	— 11°6	
	0,33	— 10°5	
	0,33	— 7°2	
	0,32	— 4°7	
100,13	0,97	— 10°5	0,95
	0,87	— 8°	
	0,74	— 5°2	
	0,72	— 3°5	
	0,58	— 0°	

(1) *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, t. XXXIX.

Concentration en SO_4H^2 o/o	Vit. en m/m seconde	Température	Vit. à — 100
99,8	3,8	— 11°	3,7
	3,5	— 7°8	
	2,45	— 0°	
99,63	2,5	— 10°	2,5
	2,35	— 7°	
	1,75	— 0°	
99,4	1,58	— 9°4	1,6
	1,45	— 5°	
	0,78	— 0°	
98,94	1,10	— 15°2	0,95
	0,83	— 6°1	

Malheureusement dans aucun cas, sauf peut-être le premier, les expériences n'ont été poursuivies jusqu'à l'obtention de la vitesse maxima *qui seule est indépendante des conditions de l'expérience*. Ceci, je pense, à cause de la cristallisation spontanée de l'hydrate. Ainsi la figure ci-contre (fig. 12) donne les vitesses

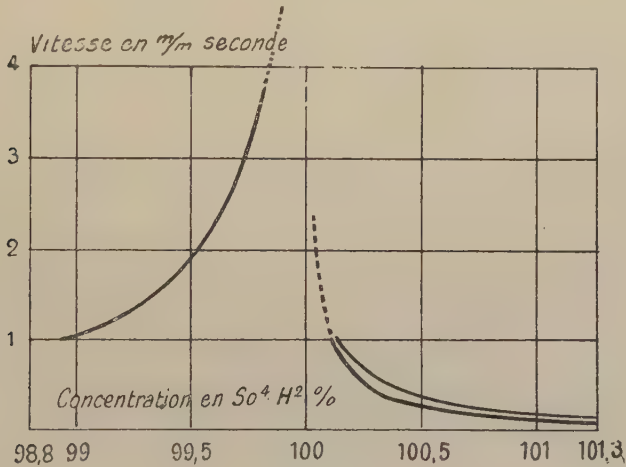


Figure 12.

à — 10° telles qu'elles figurent sur le tableau précédent. J'y ai fait figurer à chaque concentration les vitesses maxima obtenues par Lidbury, et qui sont certainement toutes plus petites que la vitesse maxima vraie, notamment dans le voisinage de la concentration correspondant à l'hydrate pur, les expériences faites

montrant qu'on est encore loin du maximum. Néanmoins, il est très net et très manifeste que, même si les résultats subissaient les corrections nécessaires, il existerait un maximum très prononcé quand la solution contiendrait 100 o/o d'acide sulfurique hydraté pur.

Lidbury opérait dans un tube large.

L'autre recherche a porté sur le chlorure de calcium, ici les résultats sont complètement différents, on voit que la courbe

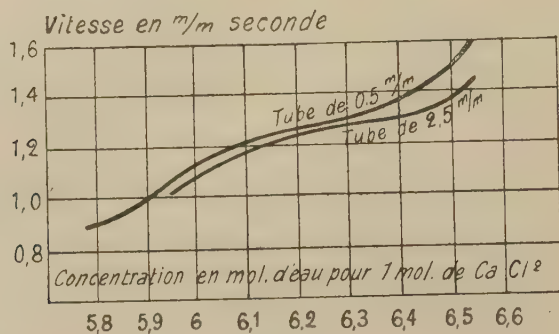


Figure 13.

(fig. 13) présente simplement un point d'inflexion quand on passe au voisinage de la composition de l'hydrate.

Il n'y a donc d'après Lidbury aucun maximum. C'est ici la cause d'erreur précédente qui joue le rôle prépondérant, comme nous le verrons plus tard. En effet, les mesures, par suite de la cristallisation spontanée de l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ n'ont pu être poussées assez loin pour atteindre la vitesse maxima. Ces mesures ont été faites seulement à 10° au-dessous du point de fusion. Nous verrons par comparaison avec d'autres sels, que les relations entre vitesses et concentration à cette température n'ont aucun rapport avec celles entre vitesse maxima et concentration qui sont les seules que l'on doive considérer, et qui montrent très nettement l'existence d'un maximum dans la courbe vitesse-concentration pour les hydrates cristallins.

C'est pourquoi je me suis proposé de reprendre complètement la question, en étudiant d'une part un aussi grand nombre que possible de sels au point de vue qualificatif, et essayant d'autre part sur un sel convenablement choisi, une étude quantitative aussi complète que me l'ont permis le temps et les moyens dont je disposais. Cette étude, et spécialement l'étude qualitative, m'a sou-

vent amené à considérer également la question *du pouvoir de cristallisation spontanée*, tel que le définit Tammann. Ici encore, les résultats ainsi obtenus en passant peuvent s'interpréter très facilement en se servant des idées de ce savant, mais je tiens à déclarer que cette question n'a jamais été l'objectif de mes recherches, et qu'il y aurait lieu de la traiter séparément. Il ne faut pas se dissimuler d'ailleurs que les difficultés sont considérables. C'est toute la question de la sursaturation et de ses limites qui se pose, et les innombrables travaux entrepris sur ce sujet, depuis le mémoire de Gernez cité plus haut, ont apporté cependant bien peu de résultats précis. Aussi me contenterai-je de renvoyer le lecteur à l'exposé si complet du *Traité de Chimie générale d'Ostwald* (1).

Cependant je dois citer le travail récent de Jaffé (2), et les résultats curieux qu'il a obtenus, parce que je serai appelé à y revenir.

Ce travail a été entrepris pour tâcher d'étudier la question de l'existence ou de la non-existence d'une limite de métastabilité, dont nous parlions un peu plus haut; et les recherches ont été faites dans deux directions différentes pour étudier séparément les deux actions du *temps* et de la *température*: d'une part en cherchant à une certaine température la durée de surfusion de solutions de concentration croissante, et d'autre part la température à laquelle ces solutions cristallisent quand on les refroidit rapidement.

Les expériences de la première partie ont été faites à 20°, sur des solutions d'azotate de potasse. Les premiers essais montrèrent l'effet considérable que des filtrations répétées produisent sur la stabilité à cette température. Alors qu'après une seule filtration on ne peut pas conserver pendant plus de quelques secondes, une solution de concentration 53 o/o, cette solution après 12 filtrations se conserve pendant plusieurs jours, et on arrive dans ces conditions à conserver quelques minutes des solutions à 58 o/o. Cette remarque faite, on prépare toujours les solutions après les avoir filtrées plusieurs fois. Le résultat fut, que à 20°, il était impossible de conserver même quelques minutes des solutions à 58 o/o et au-dessus; au-dessous la stabilité est d'autant plus grande que la concentration est plus faible. Les

(1) Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*.

(2) *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, t. XLIII, p. 565 (1903).

germes de cristallisation n'étaient pas constitués par la forme ordinaire du cristal d'azotate de potasse, mais par la forme rhomboédrique, instable à la température considérée.

Les recherches à température variable amenèrent à ce résultat que la *température de cristallisation spontanée diminue constamment avec le nombre des fusions et cristallisations spontanées d'un même tube*. L'expérience a été répétée jusqu'à cinquante fois avec le même tube, et jamais la température de cristallisation spontanée, n'a paru tendre vers une limite. De ce phénomène Jaffé ne donne aucune explication. Quant à l'influence de la filtration, il l'attribue à l'existence de germes cristallins très petits et insolubles. Nous ne le suivons pas dans cette théorie, à laquelle il manque encore des bases expérimentales de quelque solidité.

Quelques essais furent faits sur d'autres sels, mais toujours sur des sels *anhydres*. Ils donnèrent des résultats si variables qu'il est inutile d'en parler ici.

Au moment où je finissais de rédiger ce chapitre paraissait un mémoire de Coppet (1) sur la question de la surfusion et de la sursaturation. Ce mémoire contient l'exposé d'une théorie cinétique de la surfusion sur laquelle nous ne dirons rien, sinon qu'elle explique que la stabilité d'une solution sursaturée passe par un minimum ; mais elle n'apporte de ce fait aucune vérification expérimentale et dès lors il nous semble préférable de nous en tenir aux explications fournies par Tammann.

Une seconde partie du mémoire comprend des recherches expérimentales poursuivies avec une grande patience et pendant des années sur quelques corps : trois faits en ressortent avec une netteté aussi grande que le permet une étude de ce genre.

1° Le salol reste d'autant plus longtemps surfondu, entre 10° et 15°, qu'il a été fondu à une température plus élevée.

2° L'étude de la cristallisation spontanée du bromure de sodium à 2 *aq* et du sulfate de sodium à 7 *aq*, montrent que la durée de la sursaturation est d'autant plus faible que la température est plus basse.

3° Enfin les impuretés influencent notablement la stabilité de la solution. La silice pulvérisée, notamment, augmente d'une façon considérable cette stabilité.

Mais dans ces recherches comme dans les précédentes on peut constater que, les résultats des expériences ne portant que

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1907.

sur des probabilités, ils sont extrêmement variables dans des conditions identiques, et que dès lors, on ne peut énoncer qu'avec beaucoup de restrictions les quelques conclusions auxquelles on arrive.

Tels sont les faits connus au début de nos recherches. Avant d'exposer les résultats auxquels nous sommes parvenus, il est nécessaire de donner quelques explications sur les appareils employés, et sur les perfectionnements qu'ils ont subis après que quelques essais préliminaires en ont montré la nécessité. C'est ce qui fera l'objet des chapitres suivants.

CHAPITRE II

PREMIERS APPAREILS ET PREMIERS ESSAIS

Nous nous proposons donc de mesurer la vitesse linéaire de cristallisation des solutions concentrées de sels métalliques à diverses températures.

Nous déterminerons ces vitesses suivant le procédé employé jusqu'ici par la plupart des expérimentateurs qui se sont occupés de la question, notamment par Gernez et par Tammann. On introduit la solution sur laquelle on veut opérer dans un tube en U; on plonge le tube dans un bain réfrigérant à température connue, et on détermine le temps pendant lequel la cristallisation semée à l'un des orifices du tube parcourt un espace connu. Si l'on a eu soin de déterminer soit à l'avance, soit après coup, la composition de la solution soumise à l'expérience, le problème est entièrement résolu.

Il suit de là que l'on peut classer ainsi les opérations nécessaires à la mise en œuvre de la méthode précédente.

I. Réalisation d'un bain à température à la fois *variable à volonté* et facile à maintenir *constante* et détermination de ces diverses températures constantes.

II. Préparation des tubes à expériences à immerger dans ce bain et dispositifs destinés à mesurer les espaces et les temps.

III. Détermination de la composition des solutions employées.

J'ai imaginé dans ce but un ensemble de dispositifs qui m'a servi dans une première série d'expériences. Ces essais préliminaires m'ayant fait découvrir beaucoup d'imperfections dans les appareils utilisés, je les ai modifiés assez profondément. Néanmoins, ces premiers appareils m'ayant donné des résultats que j'utiliserai par la suite, il me paraît indispensable d'en donner une description sommaire. Ce sera l'objet des lignes qui vont suivre.

Le point de fusion de la grande majorité des hydrates cristallins est compris entre 0° et 100° : en particulier ceux sur lesquels j'ai fait des expériences complètes fondent entre 30° et 60° . Or les expériences de Tammann montrent qu'il est nécessaire, pour avoir une vue d'ensemble sur les variations de la vitesse de cristallisation, d'opérer jusqu'à 70° ou 80° au-dessous du point de fusion. Il suit de là qu'il m'était nécessaire de posséder un bain dont la température puisse être fixée entre -70° et 100° . De plus, et pour qu'on puisse faire rapidement des mesures à diverses températures, il fallait que le passage d'une température à une autre s'effectuât sans une trop grande perte de temps. Cela nécessite naturellement l'emploi d'une quantité aussi faible que possible du liquide réfrigérant. D'autre part, il fallait que cette température fut bien constante tout le long du tube à expérience, et par suite, entretenir le bain dans un état d'agitation continue. Voici le dispositif adopté pour réaliser au moins en partie ces diverses conditions.

Un récipient cylindrique de Dewar de 54 m/m de diamètre et de 270 m/m de profondeur intérieurs contient du toluène pur. On peut ainsi opérer entre -110° point de fusion et $+113^{\circ}$ point d'ébullition du toluène. Dans ce récipient (fig. 14) plonge une spirale de tube de maillechort à parois très minces et de 1 m/m de diamètre intérieur. Ce tube est isolé électriquement des appareils qui servent à le soutenir. En le faisant parcourir par un courant, on obtient l'échauffement du bain. Pour refroidir au contraire, on utilise la détente de l'acide carbonique liquide. Une des extrémités du tube est munie d'un robinet à pointeau, l'autre débouche à l'air libre. Le robinet à pointeau est mis d'autre part en relation avec un récipient contenant de l'acide carbonique liquide. Il suffit d'ouvrir le robinet pour que l'acide carbonique, se vaporisant et se détendant dans le serpentin, produise un refroidissement considérable.

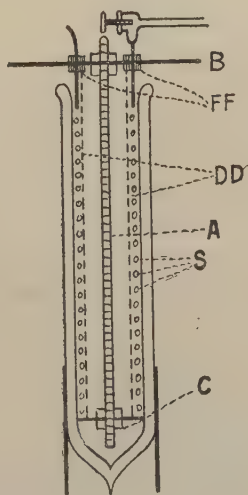


Figure 14.

Au point de vue pratique, je pensais qu'on pourrait, en produisant un débit convenable de l'acide carbonique, maintenir la température constante. Mais lorsqu'on opère ainsi, on cons-

tate que au bout de quelques secondes, l'orifice du pointeau et le tube lui-même s'obstruent par suite de la formation de neige carbonique. Il faut alors attendre très longtemps la fusion de cette neige. Aussi ai-je toujours été obligé de procéder en ouvrant le robinet, puis le refermant immédiatement et ainsi de suite; d'ailleurs, même en prenant cette précaution, l'obstruction se produisant toujours d'autant plus facilement que la température diminue, je n'ai jamais pu arriver plus bas que -30° environ.

J'avais essayé de remédier à cet inconvénient en faisant déboucher l'acide dans un tube beaucoup plus large de $3\frac{1}{2}$ à 4 m/m intérieur, suivi d'un jeu des tubes précédents disposés non en série, mais en parallèle. Je n'ai pu constater aucune amélioration.

Néanmoins, on peut avec cet appareil, surtout pour les températures qui ne sont pas très basses, obtenir des résultats suffisants. Voyons donc maintenant le dispositif employé pour maintenir la température uniforme dans tout le bain.

Je me suis adressé à un agitateur vertical composé de la façon suivante.

Suivant l'axe vertical du tube de Dewar est un tube A d'acier rond de 6 m/m de diamètre extérieur (fig. 14). Ce tube est soutenu par une plate-forme horizontale B en laiton, dans laquelle il pénètre et est fixé par un écrou et contre écrou.

Il en est d'ailleurs isolé électriquement et calorifiquement par des rondelles d'ébonite. Cette plate-forme est portée par quatre colonnes de laiton fixées par leur base dans une plaque de tôle qui sert de support à tout l'appareil. A la partie inférieure du tube d'acier central et par suite au fond du tube de Dewar, se trouve une plaque circulaire C de laiton, de diamètre un peu

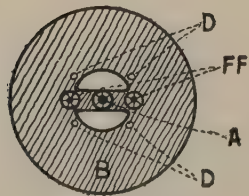


Figure 15.

inférieur au diamètre intérieur du tube de Dewar. Sur le pourtour de cette plaque sont encastrées quatre tiges minces de verre plein de 3 m/m de diamètre, DD, qui traversent également la plaque supérieure B. Il y a quatre de ces tiges, et elles servent d'abord à maintenir la spirale S de tube chauffante etrefroidissante qui s'enroule extérieurement sur elles: les deux bouts de cette spirale viennent sortir, isolés par des manchons en ébonité en FF.

La plaque B est échancrée (fig. 15) pour recevoir d'une part en avant, les tubes à expériences dont nous parlerons dans un instant, et en arrière pour laisser passer la tige de l'agitateur.

Cette tige H porte (fig. 16) deux palettes hélicoïdales PP distantes de 7 à 8 m/m et guidées dans leur mouvement vertical par le tube central A et les quatre tiges de verre D. Il suffit alors d'imprimer à la tige H un mouvement vertical de va et vient d'une amplitude de 10 c/m pour que tout le liquide contenu dans le tube de Dewar soit agité. Voici maintenant le dispositif employé pour assurer le mouvement de va et vient, qui devait s'effectuer automatiquement pendant aussi longtemps qu'on le désire.

Un piston se meut dans un cylindre de laiton de 20 m/m de diamètre intérieur et de 18 c/m de longueur (fig. 16 et 17). Ce cylindre est porté par une colonne et fixé verticalement sur la plaque en tôle qui supporte tout mon appareil, derrière le tube de Dewar. Le piston est actionné par de l'air comprimé à 5 kilos, au moyen d'un tiroir de distribution. Mais le piston devant fonctionner lentement et l'ensemble ne possédant aucune inertie, on ne pouvait faire actionner le tiroir par le piston lui-même. L'appareil n'aurait jamais dépassé le point mort. La commande du tiroir était alors faite par un système électrique.

A cet effet, le tiroir était constitué par un robinet conique figuré en coupe dans la figure 17, une rotation d'un quart de tour suffisant pour changer la distribution. Pour effectuer cette rotation, le robinet était solidaire d'une roue à gorge A, sur laquelle passait une corde à boyau B fixée à la roue en un point C. Cette corde portait deux plongeurs cylindriques E_1E_2 en fer, pouvant glisser à l'intérieur de deux solénoïdes d'attraction D_1D_2 . Une tige L en ébonite, solidaire de la tige du piston dans son mouvement, porte une pièce en laiton I qui ferme les circuits des bobines D_1D_2 au moyen des contacts fixes K_1K_2 respectivement en haut et en bas de son mouvement; par exemple sur la fig. 17, l'admission d'air a eu lieu sur la face supérieure du pis-

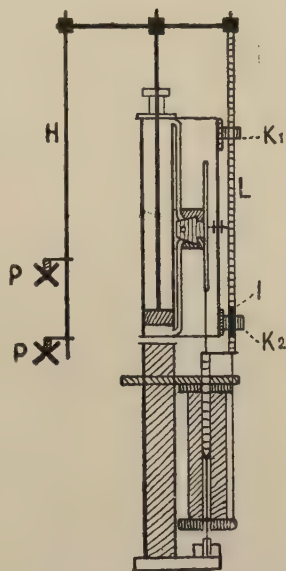


Figure 16.

ton, celui-ci est descendu; parvenu au bas de sa course la pièce I a touché le contact K_2 qui lance le courant dans la bobine D_2 . Le

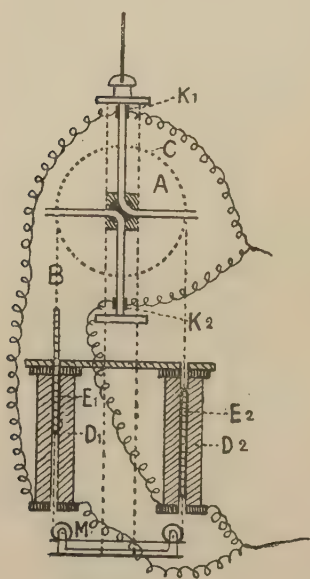


Figure 17.

plongeur E_2 est attiré, la roue A tourne de $1/4$ de tour (limité par un toc) et l'admission a maintenant lieu sur la face inférieure du piston qui va remonter; ce sera au tour de la bobine D_1 d'agir quand le piston sera en haut de sa course. Pour empêcher les plongeurs de sauter brusquement lors de l'attraction, ils sont reliés à leur partie inférieure par un fil M courant sur deux poulies.

Les bobines D_1 et D_2 sont constituées par du fil fin et leur résistance est telle (200 ohms) qu'elles marchent sur le courant continu à 110 volts. L'étincelle de rupture d'un courant aussi faible n'est pas très considérable. On peut d'ailleurs l'absorber à l'aide d'un condensateur.

La souplesse d'application de cet appareil est considérable. En agissant sur le robinet d'admission de l'air comprimé on ralentit le mouvement ou on l'accélère comme on le désire. D'autre part, les contacts K étant mobiles, on peut donner à l'amplitude du mouvement toutes les valeurs compatibles avec les dimensions de l'appareil.

Pour vérifier si l'agitation maintenait bien l'uniformité de température du bain, j'y ai introduit une pince thermoélectrique donnant largement le $1/10$ de degré. Cette pince proménée dans les diverses parties du bain, ne m'a pas accusé de variation de température, même à -20° . Ainsi avec la marche employée pour l'agitation (une course du piston chaque deux secondes environ) la variation de température est inférieure à $1/10$ de degré, à un moment donné dans toute l'étendue du bain. La mesure de la température du bain pendant une expérience se faisait à l'aide d'un thermomètre à mercure, placé entre les branches du tube en U sur lequel on fait les mesures, la colonne mercurielle étant complètement immergée, et la lecture faite au moyen d'un viseur. La division thermométrique était faite en degrés; mais comme on

se donnait les températures d'expériences, il suffisait de maintenir la colonne mercurielle autour de l'une des divisions du thermomètre, et là aussi l'approximation du dixième de degré était facilement dépassée.

Voyons maintenant comment se faisait *le remplissage des tubes et la mesure de la vitesse*.

J'ai déjà dit que j'avais adopté autant que possible pour déterminer la composition, le procédé qui consiste à déterminer à l'avance les poids de tous les corps (eau, sels anhydres ou hydratés) qui constituent la solution sur laquelle portent les mesures. Il est évident qu'on obtient ainsi une précision beaucoup plus grande qu'en déterminant après coup la composition de la solution au moyen d'une prise d'essai puisqu'on peut opérer sur des quantités plus considérables de matière.

Mais il est alors indispensable de s'assurer que le remplissage du tube à expériences, ainsi que la dissolution des sels, ne peut en rien faire varier la composition.

Or, ce remplissage doit naturellement se faire à une température supérieure à celle de la fusion du sel hydraté soumis à l'expérience, pour éviter toute cristallisation dans le tube à expérience. Si donc on ne prend pas des précautions spéciales, l'évaporation sera considérable, et comme nous avons ici affaire à des solutions très concentrées, l'erreur de ce chef peut être très importante.

Voici le dispositif adopté au début. On prend un flacon vide d'environ 15 c/c de capacité, muni d'un bouchon en caoutchouc traversé par un tube recourbé qu'on peut fermer au moyen d'un joint de caoutchouc et d'un petit morceau de baguette de verre. On pèse alors un certain poids, par ex. de sel anhydre, et on y ajoute un poids connu d'eau. Puis on ferme le tube et on porte l'ensemble à 100° en agitant, La dissolution a lieu, et on obtient ainsi une solution du sel considéré de concentration connue.

Le tube à expérience est figuré ci-contre (fig. 18) en projection horizontale et verticale. Les robinets R.R. sont des robinets à trois voies : ils font communiquer les branches verticales du tube d'expérience avec une poire B. Par des positions convenables de ces deux robinets, on peut comprimer de l'air soit dans l'une soit dans l'autre branche du tube en U, soit dans toutes deux. La région plus étroite est constituée par un tube capillaire d'environ 1 m/m de diamètre intérieur et 5 m/m extérieur. Ce tube est émaillé comme un tube thermométrique, mais *en noir* et porte

une division en centimètres et millimètres, de 0 à 15 c/m pour chaque tube. Enfin à la partie inférieure est un petit robinet R_3 , par lequel s'effectue le remplissage de la façon suivante.

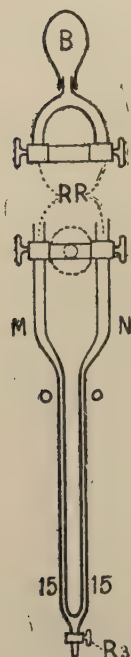


Figure 18.

Le flacon rempli de la solution, bien agité est fixé par un bout de tube de caoutchouc à l'extrémité du tube à expérience. Le robinet R_3 est ouvert, puis le flacon assujéti au moyen d'un lien en caoutchouc contre le tube et parallèlement à lui, en position renversée. L'ensemble est alors introduit dans une cuve d'eau, à parois transparentes, où règne une température fixe, maintenue par un régulateur de température, et telle qu'aucune cristallisation ne puisse se produire au cours du remplissage. Il suffit alors en pressant légèrement sur la poire, d'introduire quelques bulles d'air dans le flacon pour faire monter la solution dans le tube par dilatation de l'air introduit et aspiration de la poire. On a soin de remplir le tube jusqu'au niveau MN puis de fermer le robinet R_3 et le tube est prêt à l'expérience.

Le tube est alors introduit dans le bain de toluène à la température T^0 . Un des robinets R étant ouvert, on introduit un fil de platine portant une parcelle du sel cristallin sur lequel on opère. La cristallisation ainsi amorcée se propage. Il s'agit seulement de mesurer maintenant le temps pendant lequel la couche de séparation liquide — cristaux parcourt un espace connu, et de vérifier si cette vitesse est constante.

Nous employons pour cela un chronographe à deux aiguilles, dédoublante et ratrapante. On met le chronographe en marche quand la zone de cristallisation passe devant la division O. On arrête la dédoublante quand cette zone arrive à la division 15. On note le temps, on presse à nouveau sur le bouton pour ratrapper l'aiguille principale et on arrête ensuite à la division 15, quand la cristallisation est devenue ascendante dans l'autre branche. On note encore le temps à cet instant. On arrête enfin l'aiguille principale à la division O. On a ainsi : d'une part le temps total mis à parcourir tout le tube en U par lecture de la position d'arrêt de l'aiguille principale : ensuite le temps mis à parcourir 15 c/m respectivement avec la propagation ascendante

et descendante, au moyen des nombres notés pour les deux arrêts de l'aiguille dédoublante. On peut ainsi déterminer la vitesse sur 15 c/m et vérifier si elle reste bien la même quel que soit le sens de propagation. Enfin, si on connaît la longueur totale du tube en U entre les divisions O on a une autre détermination de la vitesse.

Pour faciliter les lectures surtout quand la cristallisation se produit à des températures relativement élevées, 10 à 15° au-dessous du point de fusion, et est par suite incomplète et moins visible, même sur le fond émaillé noir choisi, il faut avoir recours à un éclairage convenable. Le dispositif adopté consistait à entourer le tube de Dewar de papier noir mat dans lequel étaient ménagées trois fenêtres : deux latérales devant lesquelles étaient placées des lampes électriques à filaments rectilignes éclairaient latéralement le tube. Une ouverture centrale servait à l'observation.

Pour augmenter la précision, les lectures se faisaient avec une lunette à court foyer, visant à 7 c/m, et montée à coulisses sur un pied vertical, ce qui permettait de suivre la cristallisation dans tout son parcours. Cette même lunette servait à faire les lectures du thermomètre, placé entre les deux branches du tube en U.

Quand la vitesse de cristallisation était très lente on mesurait le temps employé à parcourir des espaces moins considérables jusqu'à 1 c/m. Mais alors les erreurs de pointé de l'appareil influent notablement sur la précision avec laquelle on mesure la vitesse.

Cet ensemble d'appareils m'a permis d'abord un grand nombre de vérifications qualitatives sur l'exactitude avec lesquels les résultats de Tammann s'appliquent à la cristallisation des solutions sursaturées et ensuite quelques essais quantitatifs sur l'hyposulfite de soude. Ce sont ces essais que j'ai résumés dans les lignes suivantes :

Le premier sel auquel je me suis adressé est l'*acétate de soude*. J'ai obtenu immédiatement pour la courbe qui relie la vitesse de cristallisation à la température, la forme classique obtenue par Tammann : une partie ascendante, puis un palier à peu près horizontal et enfin une partie descendante (Fig. 19).

J'opérais sur des solutions présentant diverses concentrations, préparées en pesant une quantité donnée d'acétate hydraté en cristaux et y ajoutant de l'eau. Cette méthode est défectueuse

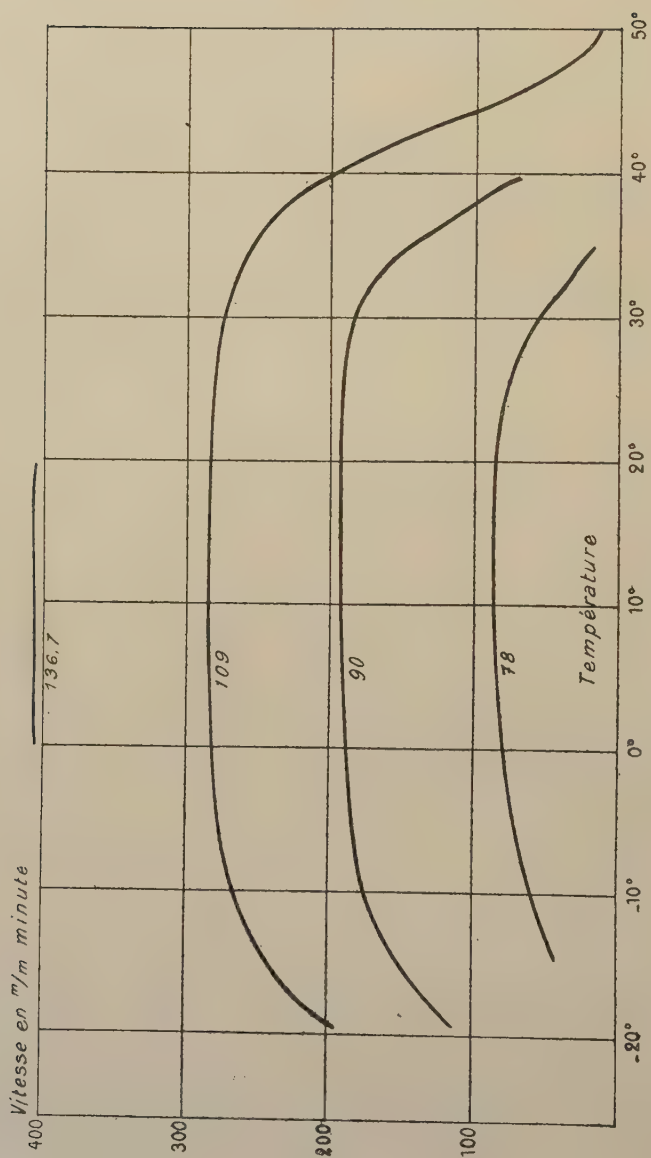


Figure 19.

car la composition des cristaux peut varier considérablement. En effet le sel ordinaire à 3 *aq* s'effleurit à l'air en donnant le sel à 1-1/2 *aq*. Nous verrons d'ailleurs dans un instant que, pour d'autres raisons, la concentration est également susceptible de varier. Aussi les nombres donnés ci-dessous et indiqués sur les courbes et qui mesurent la concentration de la solution dans chaque expérience le sont-ils simplement à titre d'indication grossière. Le remplissage du tube à expérience étant effectué une fois pour toutes, après chaque cristallisation le tube est fondu à nouveau en le portant dans un bain de pétrole chauffé électriquement et maintenu entre 70° et 80°. Voici les résultats numériques :

La concentration est exprimée en parties d'acétate anhydre dans 100 parties d'eau. La colonne de gauche représente la vitesse mesurée sur 15 c/m et exprimée en millimètres par minute, la cristallisation se propageant de haut en bas : la colonne de droite la vitesse mesurée sur la même longueur, la cristallisation se propageant de bas en haut.

Expérience I. — Concentration 78 o/o

Températures		Vitesses	
		descendante	ascendante
1 ^{er} juin matin 1904	20°	82,8	83,4
	20°	82,4	82,6
	20°	83,3	83,3
	20°	83,9	83,8
	20°	83,6	84,5
1 ^{er} juin soir	25°	82,2	82,2
	25°	83,4	83,4
	30°	53,9	56,1
	30°	52,6	51,7
	33°	28,5	

Enfin, cette série faite, je reviens à 20°

2 juin matin	20°	87,5	87,2
	20°	90	90
	20°	90,5	91,2
	10°	87,6	87,7
	0°	80	80,2
	— 5°	72,5	73
	— 10°	61,9	63,2

Températures		Vitesses	
		descendante	ascendante
2 juin soir	— 15°	40,9	42,6
	— 10°	61,9	60,9
	10°	88,8	89,1
	20	94,8	94,8
	30°	63	59,4
	30°	62,4	60
	35°	25,4	23,4

De l'inspection des nombres de ce tableau il ressort que *la vitesse va en augmentant quand la température s'abaisse de 35° à 20°, et qu'elle est maxima à 20°*. Quand la température diminue encore, la vitesse diminue également, lentement jusqu'à 10° puis plus rapidement.

D'autre part, on n'aperçoit aucune différence systématique entre la vitesse ascendante et la vitesse descendante. Le sens de la cristallisation comme l'avait déjà remarqué Tammann n'a donc pas d'influence sur le phénomène. Enfin, on constate à une même température de 20° une augmentation continue de la vitesse avec le nombre des fusions et cristallisations successives. Ceci est dû sans aucun doute à la variation de concentration consécutive à chaque fusion. En effet la cristallisation du sel pur dans une solution de ce sel dans l'eau produit une modification de la concentration. Pour remédier à cet inconvénient, au moyen du jeu des robinets et de la poire, je faisais alternativement monter et descendre la solution dans l'une et l'autre branche du tube en U. Mais évidemment cette opération à la température de 70° à 80° facilite l'évaporation rapide de la solution, et par suite l'augmentation de la concentration qui, comme nous allons le voir dans un instant, a pour effet l'augmentation de la vitesse. Pour atténuer cette évaporation, voici comment j'opère dorénavant. Au-dessus de la solution dans chacune des branches du tube en U je place du toluène pur. La solution étant alors en fusion, je fais alternativement par le même jeu de la poire et des robinets passer du toluène d'une branche dans l'autre à travers la solution. Ceci produit une excellente agitation, et le contact de l'air avec la solution étant complètement évité, l'évaporation n'est que très peu sensible.

J'ai de plus utilisé les pointés faits avec le chronomètre à deux

aiguilles pour déterminer à chaque température, la longueur totale du tube en U en divisant le temps total employé pour la propagation par la valeur moyenne de la vitesse. La moyenne des nombres obtenus est de 414 m/m. D'orénavant, mon tableau d'expérience portera donc une troisième colonne, dite de la vitesse totale, où la vitesse sera déterminée en divisant 414 par le temps total. L'erreur résultant des pointés est ainsi diminuée.

Expérience II. — Concentration 90 o/o

Température		Vitesses		
		descendante	ascendante	totale
8 juin	30°	191	189	191
	30°			191
	25°	198,5	198,5	198,5
	20°	200	201	198
	20			197
	10°	195	194,5	194,5
	10°			194,5
	0°	190,7	191,4	190,9
	0°			191
	— 10°	179,5	178	
9 juin	— 20°	111	114,5	
	35°	154	157	155,5
	id.			157
	40	73,8	75	74,4
	id.			74,4
	35°			155
	id.			154

On peut faire sur ce tableau les mêmes remarques que pour le précédent ; mais on voit cependant que l'erreur relative entre deux mesures consécutives a bien diminuée et ne dépasse pas 1/150. La valeur *maxima* de la vitesse a augmenté en même temps que la concentration, mais la position du maximum n'a pas changé.

Expérience III. — Concentration 109 0/0

Température		Vitesses		totale
		descendante	ascendante	
10 juin	20°	285	283	285
	<i>id.</i>	283	285	285
	40°			213
	45°			101
	50°			21
	35°			266
	30°			279
	20°			287
	0			283
	— 20°			197

Ici encore on constate une nouvelle augmentation de la vitesse maxima avec la concentration et le maximum a toujours lieu à 20°. La surface de cristallisation à cette température est bien plane ; elle l'est encore à 0°. A — 10°, au moment où commence la descente brusque de la vitesse, cette surface prend la forme d'un ménisque légèrement convexe ; cette convexité augmente fortement à — 20°. Ces apparences nous l'avons vu avaient été constatées par Tammann, et il s'ensuit que l'interprétation qui en a déjà été donnée s'applique ici sans modification. La vitesse de cristallisation diminue plus vite sur les bords, par suite de la perte de chaleur plus considérable et plus rapide, qu'au centre. C'est donc du filet central que part constamment la cristallisation, d'où la forme convexe de la surface de cristallisation. Il en résulte également, et je l'ai vérifié plus tard, que la vitesse à ces basses températures est en relation étroite avec le diamètre du tube. C'est ce qui explique que dans l'expérience II je n'ai pas considéré la vitesse totale à — 10° et — 20° : car par suite du soufflage du verre à la partie inférieure, le diamètre du tube y est plus considérable, et la vitesse plus grande que dans les branches rectilignes : la vitesse totale perd alors toute signification.

Voici enfin une dernière expérience : ici la concentration a été exactement déterminée par le procédé précédemment décrit, en partant d'un mélange d'acétate de soude anhydre et d'eau. Le remplissage et la fusion successive des tubes a eu lieu à 70°.

Expérience IV. — Concentration 136,7 o/o

Température	Vitesses		
	descendante	ascendante	totale
4 juillet	20°	396	406
	»	397	427
	»	406	427
	»	406	412
	»	397	417
	»	406	410
	»	397	417
Moyenne à 20°	403	415	409
10°	406	412	408
»	397	417	407
»	406	412	407
»	406	410	408
Moyenne à 10°	405	413	408
0°	397	410	408
»	406	412	410
»	406	412	410
Moyenne à 0°	403	411	409
— 10°	412	412	416

Ce tableau nous fournit plusieurs constatations intéressantes. D'abord, pour cette concentration, il paraît n'y avoir pas de changement de la vitesse avec le nombre des fusions, et la vitesse reste rigoureusement constante à 20°, 10°, 0° à moins de 1/400 près.

Notons que les vitesses ascendantes et descendantes sont trouvées différentes. Faut-il expliquer cette différence par une erreur systématique de pointé par exemple ? Sur ce point particulier, les expériences sont à reprendre. Je n'ai d'ailleurs jamais retrouvé ce phénomène.

Déjà, à cette concentration, ayant voulu recommencer mes expériences le lendemain avec le même tube, je constate des variations considérables dans la valeur de la vitesse coïncidant avec l'apparition dans le tube à expérience en surfusion à 20°,

de cristaux nacrés, transparents, qui ne sont autre que l'hydrate à 1 1/2 *aq.* signalé par Gernez.

C'est ce qui explique qu'à partir de cette valeur de la concentration, je n'ai pu obtenir aucun résultat convenable. En effet, pour la concentration légèrement plus élevée de 138,7 o/o la valeur maxima de la vitesse est plus faible que la précédente (401 au lieu de 406), et de plus elle *diminue avec le nombre des fusions et cristallisations successives*. Ainsi, j'ai fait trente opérations de fusion et cristallisation, sur le même tube et voici les résultats pour la moyenne de six groupes successifs de cinq opérations dans l'ordre :

401	397	387	383	377	376
-----	-----	-----	-----	-----	-----

On s'attendrait plutôt comme cela nous arrivait précédemment, à une augmentation continue de la vitesse, provenant d'une augmentation de la concentration résultant des fusions. Aussi la cause de ce phénomène m'a-t-elle longtemps échappé et j'ai perdu beaucoup de temps à chercher si l'on ne pouvait pas éviter cette diminution. On constate en effet, que si on vide le tube et qu'on le remplit à nouveau, on obtient des valeurs qui se rapprochent beaucoup de la valeur primitive. Ainsi, dans ce cas, un deuxième et un troisième remplissage me donnent pour la vitesse, les nombres 400 et 399.

En opérant à une concentration encore plus élevée, par exemple, en partant du sel cristallisé, qui donne, après fusion, une solution contenant 150 o/o de sel anhydre, on obtient des valeurs de la vitesse encore plus faibles (384).

Dans toutes ces expériences, on voit souvent la solution déposer des cristaux d'hydrate en paillettes nacrées. Il y en a en général très peu, et ils sont peu visibles. Cependant, dans le dernier essai, portant sur l'acétate cristallisé pur, les cristaux ont été assez abondants pour se propager régulièrement à 20°. J'ai pu alors en mesurer la vitesse, qui est de 0,9 m/m minute, c'est-à-dire excessivement faible.

A la suite de ces constatations ainsi que de faits analogues que je relaterai plus loin, voici en substance l'explication qui me paraît devoir être donnée de toutes ces anomalies.

La concentration de 137 o/o est la plus élevée de celles qui permettent à la solution de rester sursaturée par rapport à l'hydrate à 1 1/2 *aq.* Si l'on opère à une concentration plus élevée, par refroidissement ce sel se déposera ; mais comme il est très

soluble et que sa vitesse de cristallisation est très lente, il se déposera en très petite quantité et très lentement.

Ce dépôt donne à la solution un aspect laiteux, en même temps, naturellement qu'il diminue sa concentration, puisque le rapport du poids du sel anhydre au poids de l'eau dans l'hydrate à 1, 1/2 *aq* est de 300 o/o, c'est-à-dire très supérieur à la concentration de la solution en expérience. La concentration diminuant, rien d'étonnant d'après ce que nous avons vu à ce que la vitesse diminue également.

De plus, le sel ainsi déposé ne se redissout pas à 80° (sa solubilité variant probablement peu avec la température) et par fusion, puis par refroidissement ultérieur pour produire une nouvelle cristallisation, il s'en dépose de nouveau : d'où nouvelle diminution de la concentration et de la vitesse ; cette diminution doit cependant tendre vers une limite, quand la solution sera saturée de sel à 1 1/2 *aq*. De même si on laisse le tube à expérience en surfusion pendant un certain temps. Ainsi, généralement je laissais le tube après fusion de cinq à dix minutes à 20°, puis produisais la cristallisation ; au cours des expériences relatives plus haut des 30 fusions successives, le tube est resté une fois deux heures en surfusion. La valeur trouvée pour la vitesse a été 367, bien inférieure donc, on le voit, aux autres valeurs.

Enfin une dernière expérience apporte une confirmation assez intéressante de l'explication que je propose : cette expérience date d'une année après les précédentes (14 juin 1905). A ce moment là mes déterminations de la concentration se faisaient avec beaucoup plus d'exactitude. J'ai fait une série de mesures de la vitesse à 15°, en fondant et faisant cristalliser en semant alternativement dans la branche droite ou la gauche du tube à expérience. Je ne considère que les valeurs de la vitesse totale :

Température de cristallisation . . . + 15°

Concentration. 131,4 o/o

N° d'ordre des expériences Premier remplissage Deuxième remplissage

1	388	372
2	394	388
3	401	398
4	409	404
5	411	406
6	413	408
7	406	412
8		412

Leenhardt

4

A l'expérience 7 du premier remplissage un cristal de l'hydrate à $11/2$ *aq* est apparu dans le tube : chute immédiate de la vitesse. L'expérience I du second remplissage donne une valeur trop faible : en effet le flacon dans lequel avait été préparée la solution et d'où était prélevé l'échantillon qui remplissait les tubes était resté à refroidir à la température de la pièce entre le 1^{er} et le 2^e remplissage, et quelques cristaux de l'hydrate à $11/2$ *aq* s'y étaient déposés. Ces remarques faites, ces résultats s'interprètent facilement avec les hypothèses admises dans les pages précédentes. Chaque nouvelle cristallisation produit d'abord une augmentation de concentration, du fait de l'enrichissement de la solution par cristallisation comme de la perte d'eau par évaporation : mais arrive un moment où la concentration est suffisante pour que l'hydrate à $11/2$ *aq* puisse commencer à se déposer, et la vitesse reste stationnaire ou même diminué. Ceci se produit pour une valeur de la vitesse toujours sensiblement la même. Nous avons trouvé en effet, 408 en juillet 1904, nous trouvons 412 en juin 1905, avec des appareils modifiés et un sel différent.

Ainsi donc on ne peut pas voir avec l'acétate de soude comment variera la vitesse de cristallisation si on augmente la concentration de la solution au delà de celle du sel hydraté (J'entends et entendrai dorénavant par concentration du sel hydraté, considéré comme solution solide, le rapport entre le sel anhydre et l'eau contenue dans ce sel).

Pour essayer de résoudre le problème et examiner si les résultats de Lidbury sur le chlorure de calcium sont exacts, et si par suite la loi de Von Pickardt est en défaut, je me suis alors adressé à l'*hyposulfite de soude*. En prenant les précautions nécessaires que nous décrirons dans un prochain chapitre, on arrive à préparer des solutions de ce sel contenant à 0° jusqu'à 217 parties de sel anhydre pour 100 parties d'eau. Ce fait avait déjà été établi par Kremers. Or, la concentration du sel cristallisé est de 175,70/0. L'étude pourra donc être faite sans difficulté dans des limites très étendues.

Pour simplifier les mesures, je ne me suis astreint à mesurer que la vitesse maxima. Pour cela, j'ai fait d'abord une expérience d'essai sur le sel hydraté pur ordinaire qu'on trouve dans le commerce. Ce sel contient toujours un peu d'eau. Les résultats de cette expérience se trouvent consignés dans la figure ci-contre (fig. 20). On voit qu'entre 10° et — 10° la vitesse a une valeur

sensiblement constante, égale à 0° à 104 m/m min , A — 20° la vitesse commence à diminuer, et en même temps apparaissent dans le tube des germes cristallins, en très petit nombre. A — 30° , la vitesse est devenue sensiblement nulle, mais le nombre des germes cristallins beaucoup plus considérable. Il augmente

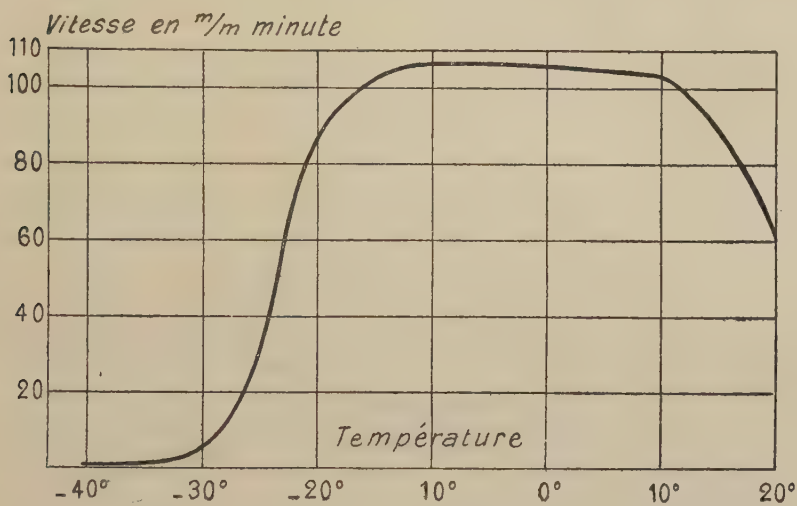


Figure 20.

encore à — 40° , et l'observation de cette cristallisation spontanée est rendue possible par la faible vitesse de cristallisation. Cette seule expérience qu'on réussit sans aucune précaution spéciale permet donc de vérifier d'une façon complète, au point de vue qualitatif, l'existence dans les solutions salines sursaturées de tous les phénomènes signalés par Tammann sur un corps organique en surfusion tel que le bétol.

J'ai employé dans cette série d'expériences pour préparer mes solutions, le mode opératoire décrit au début de ce chapitre : pesée de sel anhydre, puis de l'eau ajoutée dans un flacon, dissolution à 100° et remplissage du tube. Le sel anhydre a été préparé de la façon suivante : le sel hydraté pur est fondu, puis porté à l'ébullition : à partir d'une certaine concentration, il se dépose du sel anhydre. Quand le dépôt est assez abondant, on verse le tout sur un entonnoir à essorer en porcelaine, et on fait le vide au-dessous de l'entonnoir. Si on a eu soin d'opérer rapidement, et de chauffer l'entonnoir au préalable, on arrive ainsi à séparer la majeure partie du liquide. Le résidu solide obtenu

est alors étalé sur une plaque de verre et séché pendant 24 heures dans une étuve à 110°. On termine la dessiccation en enfermant le sel à cette température dans un flacon où on fait le vide avec une petite rentrée d'air sec.

Je me suis assuré que la dessiccation est complète par la pesée d'un échantillon, qui a séjourné 12 heures dans le vide sec sans variation de poids.

J'ai fait chaque fois plusieurs cristallisations successives à 0° du même tube, espérant ainsi en prenant la moyenne des nombres obtenus, arriver à plus de précision. Mais nous verrons plus tard, en étudiant avec plus de précision les divers hydrates de l'hyposulfite de soude, qu'il peut se passer ici des phénomènes identiques à ceux présentés par l'acétate de soude, si on ne prend pas certaines précautions que je négligeais à ce moment, la question n'ayant pas encore été suffisamment étudiée par moi à cette époque. Je m'en tiendrai donc exclusivement dans les résultats qui vont suivre à la première expérience, c'est-à-dire à celle qui a trait à la détermination de la vitesse sur chaque tube à expérience, immédiatement après son remplissage par le flacon dans lequel ont eu lieu les pesées.

Je dois dire cependant que, en général, les expériences successives m'ont donné des résultats en beaucoup meilleur accord que pour l'acétate de soude, soit qu'il s'agisse de fusions successives d'un même tube (si elles ne sont pas opérées à de trop longs intervalles), soit qu'il s'agisse des remplissages successifs de tubes différents effectués avec le liquide du même flacon. Cependant les nombres ainsi obtenus seront donnés simplement à titre de renseignement, et nous ne retiendrons, pour résultat définitif que le nombre obtenu dans la première expérience d'une série, pour chaque concentration.

Les vitesses totales sont déterminées en faisant pour chaque tube, des expériences préliminaires qui fixent la longueur totale du tube en U. On la détermine d'après le temps total, en prenant pour vitesse la vitesse moyenne entre ascendante et descendante, en ayant soin de choisir des expériences dans lesquelles ces vitesses soient faibles et aussi concordantes que possible.

TABLEAU I

Vitesses de cristallisation de solutions d'hyposulfite de soude de diverses concentrations.

Date	C	Vd	Va	Vt
30/1 05	129,5	64,5	63,6	64,1
26/1	140,7	84,4	83,8	84,4
—	—	85,7	86	85,8
30/1	146,4	92	92,9	92,4
26/1	149,4	94,8	95,2	95
31/1	154,6	99,2	99,3	99,2
3/2	156,5	101,6	102	101,8
—	—	102,8	103,6	103,2
24/1	158,3	105,1	105	105
—	—	104,7	105,3	105
27/1	160,8	106,2	106,2	106,2
—	169,6	108,3	108,2	108,3
—	—	108,3	108,3	108,3
11/1	170,7	105,1	106,5	105,8
—	—	105,1	105,7	105,4
12/1	173	107,8	108,3	108
27/1	175,1	111,3	112	112
19/1	177,3	90,9	×	90,9
10/1	179	85,4	85,6	85,5
3/2	179,9	84,3	84,4	84,4
—	—	84,4	84,5	84,5
12/4	181	82,2	×	82,2
—	—	×	×	82,1
13/6	182,1	79,6	80,3	79,8
24/1	182,9	78	×	78
—	—	77,7	78	77,8
7/1	186,5	71	71,2	71,1
—	—	71	71,2	71,1
—	—	71,2	71,1	71,2
19/1	187,7	69,5	69,4	69,4
18/1	197,5	55,8	56,1	55,9
—	—	55,8	55,8	55,8
17/1	206,4	45,9	46	45,9
—	—	45,8	45,8	45,8
15/5	224,9	×	×	32,4
—	—	×	×	32,4

Note.— Le signe × indique que la mesure n'a pu être faite dans cette branche. On inscrit alors dans la colonne vitesse totale la vitesse déterminée sur 15 c/m.

C est la concentration en parties de sel anhydre o/o d'eau.

Vd la vitesse sur 15 c/m. quand la propagation est descendante.

Va — — — — — ascendante.

Vt la vitesse totale.

Toutes les expériences du tableau ci-contre ont été faites à 0° . La fusion a été opérée à environ 65° — 70° . Les chiffres de ce tableau sont traduits dans la courbe ci-jointe (fig. 21).

Voici les conclusions que l'on peut tirer de leur étude attentive.

La vitesse maxima de cristallisation diminue quand on ajoute à l'hyposulfite de soude hydraté, soit de l'eau, soit de l'hyposulfite anhydre. En d'autres termes la courbe qui représente les variations de la vitesse maxima en fonction de la concentration présente un maximum pour la concentration la plus voisine de celle de l'hydrate à 5 *aq* que nous ayons pu obtenir (175,1).

Cette diminution est très lente au début pour des concentrations inférieures à celle de l'hydrate, elle s'accélère ensuite. D'ailleurs, dans le voisinage de la concentration 170, les expériences sont à reprendre à cause des anomalies présentées dans les nombres obtenus les 11 et 12 janvier. Il y a lieu d'ailleurs de remarquer que les expériences des 11 et 12 janvier comptent parmi les premières effectuées, et que certainement j'ai pu apporter pendant le mois qu'ont duré ces recherches plus d'habileté dans le manuel opératoire à mesure que je répétais les opérations ; en particulier dans ces expériences, le remplissage ne se faisait pas à une température assez élevée pour éviter la formation de cristaux d'un hydrate inférieur.

Au delà de la concentration du sel hydraté au contraire, la diminution est très rapide au début, puis devient plus lente. Dans cette région, on peut remarquer l'excellent accord des mesures, qu'on compare soit les vitesses ascendante et descendante, soit les mesures successives sur deux tubes différents. Cet accord est beaucoup plus difficile à obtenir pour des concentrations inférieures à celle du sel hydraté.

J'ai cherché alors si, à l'aide des nombres de ce tableau on pouvait exprimer par une formule la variation de la vitesse maxima en fonction de la température.

Pour cela, il vient naturellement à l'idée de chercher si l'addition de l'impureté (eau ou sel anhydre) à l'hydrate *ne produit pas un abaissement de la vitesse proportionnel à la racine carrée de la concentration de l'impureté ajoutée*, conformément à la loi établie par Von Pickardt.

Etudions d'abord le cas *des concentrations supérieures à celle du sel hydraté*.

Nous considérerons ici la concentration *c* du sel *anhydre* dans

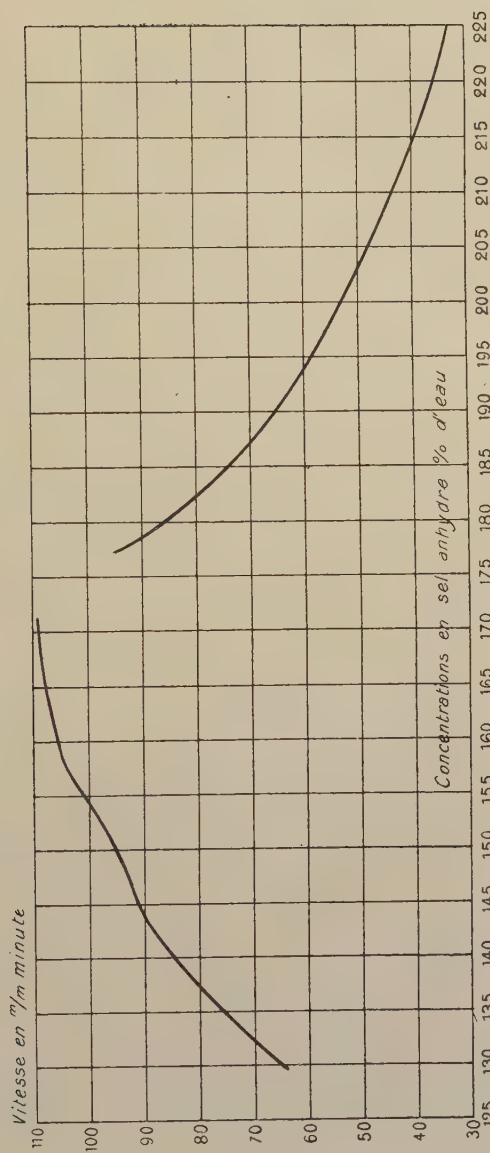


Figure 21.

100 p. de la dissolution sel anhydre + sel hydraté. Cette concentration se calculera facilement par la formule.

$$c = \frac{C - 175,7}{100 + C} 100$$

où C est la concentration de la solution telle qu'elle est exprimée dans le tableau que nous venons de donner, en parties de sel anhydre pour 100 p. d'eau et 175,7 le nombre qui correspond à la concentration de l'hydrate. — ΔV sera l'abaissement de vitesse, c'est-à-dire la différence entre la vitesse maxima et la vitesse obtenue à chaque concentration. Pour vitesse maxima nous adopterons le nombre 112, le plus fort des nombres obtenus. Mais il est évident que rien ne nous permet d'affirmer qu'il s'agit vraiment là de la vitesse maxima rigoureusement exacte du sel hydraté pur. Cette dernière peut être et comme nous le verrons plus tard, est effectivement plus grande. Enfin K désigne

le rapport $\frac{\Delta V}{\sqrt{c}}$. On peut donc donner le tableau suivant :

C	V	c	$\sqrt{c}$	ΔV	K
177,3	90,9	0,577	0,760	21,1	27,8
179,0	85,5	1,18	1,085	26,5	24,6
179,9	84,5	1,50	1,225	27,5	22,5
181,0	82,2	1,88	1,370	29,8	21,7
182,1	79,8	2,27	1,505	32,2	21,4
182,9	78	2,54	1,593	34	21,3
186,5	71,1	3,77	1,94	40,9	21,2
187,7	69,4	4,17	2,08	42,6	20,5
197,5	55,9	7,33	2,71	56,1	20,7
206,4	45,9	10,02	3,18	66,1	20,8
224,9	32,4	15,15	3,88	79,6	20,5

Comme on le voit par l'examen de la dernière colonne du tableau, si l'on en excepte les trois ou quatre premiers nombres, la valeur de K est très sensiblement constante et varie de moins de 1/20 de sa valeur quand la valeur de la concentration varie de 2 à 15.

Il est facile de comprendre qu'il y ait des divergences considérables quand il s'agit des concentrations très voisines de celles du sel hydraté. En effet, d'une part les erreurs d'expériences y sont considérables. Il résulte de la forme de la courbe dans cette région que pour une différence très faible sur la concentra-

tion, la vitesse varie très notablement. Or, il est impossible d'empêcher pendant la manipulation une petite perte d'eau par évaporation partielle de la dissolution : de là obtention d'une vitesse maxima se rapportant à une concentration plus considérable, c'est-à-dire plus faible que celle qu'on aurait dû trouver. On aura donc en définitive des abaisséments trop grands et par suite des valeurs trop élevées de la constante K. — Ce n'est pas là d'ailleurs la seule raison.

Si le sel contient des impuretés (et nous verrons plus tard que c'est le cas) il est manifeste sans que nous discussions ici en détail une question sur laquelle nous reviendrons, que l'erreur produite sera d'autant plus considérable que la quantité d'impureté sera plus forte par rapport à la quantité de sel anhydre ajouté, ce qui se produit naturellement quand cette dernière quantité est très faible.

Pour ces deux raisons, on peut négliger de se préoccuper des petites divergences des quatre premiers nombres, et considérer que la *loi de Von Pickardt est suffisamment vérifiée, en première analyse et dans un très grand intervalle, quand on dissout de l'hyposulfite anhydre dans de l'hyposulfite hydraté*. Le premier joue alors par rapport au second le rôle d'une impureté.

Si l'on cherche quelle loi peut relier les résultats dans le cas des concentrations *inférieures à celles du sel cristallisé*, on ne trouve aucune formule satisfaisante. D'ailleurs la seule inspection de la courbe représentative dans cette région nous montre qu'il ne faut pas songer à une relation algébrique simple (Voir la fig. 21).

J'ai éliminé de cette courbe les deux expériences des 11 et 12 janvier. On remarquera que la courbe se relève rapidement à des concentrations un peu inférieures à celle du sel cristallisé. Peut-être dans cette région de peu d'étendue l'eau joue-t-elle un rôle analogue à celui du sel anhydre, bientôt masqué par l'influence exercée par l'extrême solubilité du sel cristallisé. Quant à l'anomalie présentée par la courbe au voisinage de la concentration 160 o/o, je n'en puis fournir aucune explication.

On remarquera seulement que les mesures consécutives des 24 et 27 janvier présentent un accord remarquable, tandis que celles des 26 janvier et 3 février sont beaucoup moins satisfaisantes. Cette différence pourrait s'expliquer simplement par le fait que ces deux groupes se rapportent à des régions où l'inclinaison de la courbe sur l'axe des concentrations est très différente.

et où par suite une même erreur sur la concentration produit des erreurs très différentes sur la vitesse.

Etude des erreurs probables de la méthode. — Maintenant que nous sommes en possession d'un premier aperçu sur l'allure générale du phénomène à étudier, il nous paraît convenable, avant d'aller plus loin, de rechercher quelles relations lient ensemble les erreurs commises dans chacune des mesures indépendantes de température, de longueur, de temps et de concentration, et comment chacune d'elle influe sur le résultat.

Les appareils employés nous donnent sans difficulté spéciale : le thermomètre, les dixièmes de degré (étant donné que les lectures sont effectuées à la lunette) les longueurs sont connues avec la division millimétrique sur verre, au plus au $1/5$ de millimètre : enfin les temps sont déterminés au $1/5$ de seconde.

Considérons donc d'abord, la composition de la solution étant supposée bien connue, quelles seront les *erreurs dans les diverses parties de la courbe des vitesses*.

Si l'on se reporte aux résultats obtenus pour l'acétate et l'hyposulfite de soude dans le domaine variable de la vitesse immédiatement au-dessous du point de fusion, on voit que la variation de la vitesse est de 20 m/m (60 à 80) dans un intervalle de 25 pour l'hyposulfite et de 100 m/m (100 à 200) dans un intervalle de 4° pour l'acétate. Etant donné que la courbe est sensiblement une droite dans cette région, les variations relatives par degré sont donc $\frac{8}{80} = \frac{1}{10}$ dans le premier cas et $\frac{25}{200} = \frac{1}{8}$ dans le second en prenant le cas où elles sont le plus faibles.

Mettons donc que cette erreur relative minima soit de $1/10$ par degré et voyons quelle est l'erreur relative sur la vitesse du fait de la mesure des temps et des longueurs, la *température étant supposée bien constante*.

La mesure des longueurs se fait avec une précision bien suffisante. 15 c/m lus seulement au $1/5$ m/m, ce qui est faisable, correspondant déjà à une erreur relative de $1/750$. C'est là une approximation que nos mesures n'ont jamais atteinte.

On devra alors obtenir la vitesse, si sa valeur est V et qu'elle est mesurée sur une longueur l , et en négligeant comme nous venons de le voir l'erreur commise sur l , avec une erreur relative donnée par la formule :

$$\frac{dV}{V} = \frac{V dt}{l}$$

Avec les unités que nous employons, m/m et minute, l devra être exprimée en m/m et $dt = \frac{1}{5 \times 60}$.

Donc

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{300} \frac{V}{l}$$

Pour fixer les idées, prenons d'abord pour V , la valeur 112,5 (Cas de l'hyposulfite de soude) et $l = 150$

Alors

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{400}$$

ce qui est largement suffisant.

Si $V = 450$, comme cela est à peu près le cas pour l'acétate de soude

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{100}$$

Dans ce cas il y aura intérêt pour augmenter la précision, à augmenter la longueur l .

Mais admettons même cette dernière valeur de l'erreur relative. D'après ce que nous avons dit un peu plus haut, il faudra pour garantir la même erreur quand la température varie légèrement, pouvoir affirmer que le bain a été maintenu constant à $1/10$ de degré, pendant le temps $t = \frac{l}{V}$ c'est-à-dire 20 secondes. Or, c'est déjà là un résultat difficile à obtenir, vu la faible quantité de liquide qui constitue le bain et l'absence de régulation automatique. Par suite on peut dire que sur la branche ascendante, l'approximation sera au plus de $1/100$ dans le cas le plus favorable.

Quand l'effet de la température n'entre plus en jeu et c'est le cas pour la vitesse maxima, d'après sa définition même, l'erreur est donc donnée par la formule

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{300} \frac{V}{l}$$

Nous voyons donc que la vitesse sera connue avec d'autant plus de précision que le temps sera plus considérable, au moins théoriquement, et tant que l'erreur sur la mesure de la longueur n'entre pas en jeu.

En pratique, quand les temps deviennent trop grands, les mesu-

res sont trop longues à faire, la température peut varier notablement, etc.

Pratiquement c'est sur des vitesses voisines de 100 m/m minute que les mesures se font le mieux, et c'est là une des raisons pour lesquelles nous avons choisi l'hyposulfite de soude.

Voyons maintenant quelle erreur sur la vitesse produit une erreur sur la composition de la solution étudiée. Nous supposons comme cela a été fait pour la plupart des expériences qui vont suivre qu'on part de sel hydraté pur auquel on ajoute une impureté : en particulier et pour fixer les idées, de l'hyposulfite de soude pur auquel on ajoute du sel anhydre. Nous avons vu dans ce cas que

$$\Delta V = K\sqrt{c}$$

avec $K = 20$ environ, ΔV étant la diminution de la vitesse.

L'erreur absolue commise sur ΔV est la même que celle commise sur V . Appelons la dV . On a

$$dV = \frac{K}{2} \frac{dc}{\sqrt{c}}$$

Cette formule nous montre que l'erreur absolue commise sur la vitesse est d'autant plus grande que c est plus petit

$$\text{Or} \quad c = 100 \frac{p}{P}$$

P étant le poids de sel hydraté, p celui du sel anhydre ajouté. D'où :

$$dV = \frac{K}{2} \frac{100 \frac{dp}{P}}{10 \sqrt{\frac{p}{P}}} = \frac{10 K}{2} \frac{dp}{\sqrt{Pp}}$$

Or $K = 20$. P dans nos expériences varie entre 15 et 19 grammes, prenons par exemple : $P = 16$ grammes.

Enfin les pesées étaient faites au milligramme. D'où $dp = 0,001$ et

$$dV = \frac{0,025}{\sqrt{p}}$$

Jusqu'à quelle concentration pourrons-nous faire des déterminations sans que l'erreur de ce chef surpasse par exemple l'erreur relative de $1/200$ sur la vitesse de 100 m/m. min. Il suffit de déterminer p par la relation

$$\frac{1}{2} = \frac{0,025}{\sqrt{p}}$$

$$p = 0,0025 \text{ et}$$

$$c = 0,15 \text{ o/o environ.}$$

Nos mesures n'ont jamais eu trait à d'aussi faibles concentrations. Avec la méthode employée, une pesée au milligramme qui est facile et rapide, suffit donc parfaitement.

Il est vrai de dire qu'il y a une cause d'erreur dont il m'est impossible de tenir compte : c'est *la perte d'eau par évaporation* qui doit forcément se produire dans les manipulations du remplissage, malgré toutes les précautions prises pour l'éviter. J'ai souvent essayé de vérifier sur une prise d'essai, prélevée après remplissage, si cette cause d'erreur était importante. Malheureusement il est certain que l'erreur qui résulte de ce prélèvement est au moins du même ordre, sinon supérieure.

Il résulte des considérations précédentes que nous pensons avoir déterminé la vitesse avec une erreur relative d'environ $1/200$, quand l'influence de la température, ni celle des impuretés n'entre en ligne de compte.

Nous verrons en effet, d'après les résultats expérimentaux que cette précision est très largement atteinte sauf dans quelques cas exceptionnels où les erreurs s'expliqueront facilement.

Il ne nous reste plus maintenant qu'à décrire les appareils qui nous ont servi à effectuer les mesures avec la précision qui est requise d'après les lignes précédentes, et ceci fait nous exposons les résultats.

CHAPITRE III

LES APPAREILS DÉFINITIFS. MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE

Reprenons rapidement l'étude des appareils d'après l'ordre que nous avons déjà suivi.

1° Production du bain à température constante et mesure de la température.

2° Détermination de la concentration et remplissage des tubes.

3° Détermination de la vitesse.

1° Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, le mode de refroidissement par l'acide carbonique avait plusieurs inconvénients. Le tube se bouchait aux basses températures, le refroidissement était irrégulier, et enfin la spirale gênait les lectures.

Je n'ai donc conservé de mon ancien appareil que le tube de Dewar et la carcasse extérieure.

Le principe de l'appareil employé est le suivant (fig. 22). Une pompe centrifuge A est placée à la partie inférieure du tube de Dewar. Au centre de cette pompe se trouve l'extrémité d'un tube qui se recourbe extérieurement en un serpentin S, et vient déboucher à la partie supérieure du bain, dans le liquide. Ce serpentin S plongé dans un vase V peut être réchauffé ou refroidi

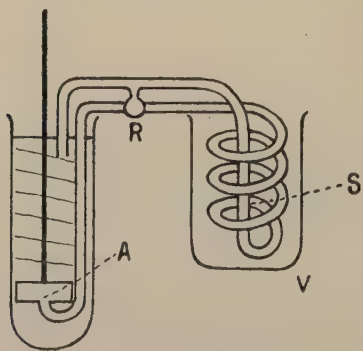


Figure 22.

par un liquide approprié (glace, acide carbonique et acétone, air liquide au besoin, eau bouillante, etc...).

La rotation rapide de la pompe centrifuge produit un double effet : agitation énergique du bain, d'une part, et aspiration du

liquide à la partie supérieure pour venir passer dans le serpentin S et par suite prendre une température voisine de celle du bain V. Pour pouvoir réaliser une température quelconque intermédiaire entre la température ambiante et celle de V, j'ai relié les branches terminales du serpentin par un tube qui les met en court circuit. Un robinet R permet de faire varier le rapport entre les quantités de liquide passant dans le court circuit et dans le serpentin et d'opérer ainsi constamment un mélange entre un liquide froid ou chaud et le liquide du bain : en d'autres termes cela revient à maintenir constante la température du bain en ajoutant des quantités variables d'un liquide à une température fixe, inférieure ou supérieure à celle du bain.

On voit que le dispositif, en même temps que d'une extrême simplicité, est d'une grande souplesse d'application. Il permet d'opérer à n'importe quelle température, de passer très rapidement d'une température à une autre et de maintenir la température extrêmement constante.

Voyons maintenant comment nous l'avons réalisé dans ses détails.

La pompe centrifuge est du type employé pour la circulation d'eau dans les automobiles de Dion Bouton. Elle se compose d'un disque en laiton de 35 m/m de diamètre sur lequel sont fixées quatre palettes *a*, *b*, *c*, *d* (fig. 23) perpendiculaires entre elles et au disque et tangentes à un petit cercle. La rotation rapide dans le sens de la flèche, le disque étant plongé dans un liquide produit une aspiration au centre et un refoulement sur les bords. Ce disque D (fig. 24) est fixé sur un arbre en acier E de 3 m/m de diamètre qui tourne entre

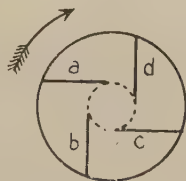


Figure 23.

pointes. A cet effet, la plaque horizontale B faisant partie de mon précédent appareil porte deux tubes d'acier AA de 6 m/m extérieur et 3 m/m intérieur fixés par des écrous et rondelles FF et isolés par de l'ébonite pour éviter les pertes de chaleur. Ces deux tubes parallèles, distants de 36 m/m plongent verticalement jusqu'au fond du tube de Dewar et portent à leur extrémité inférieure un disque horizontal C. Le rôle de ces tubes est d'abord de servir de support à ce disque ensuite d'amener le liquide au centre de la pompe centrifuge. Pour cela le disque C est percé intérieurement de canaux débouchant au centre et au-dessous de la pompe. Au centre

également de ce disque se trouve une vis en acier trempé V qui sert de support à l'axe de la pompe et permet de la régler en hauteur de façon que les palettes viennent affleurer par leur

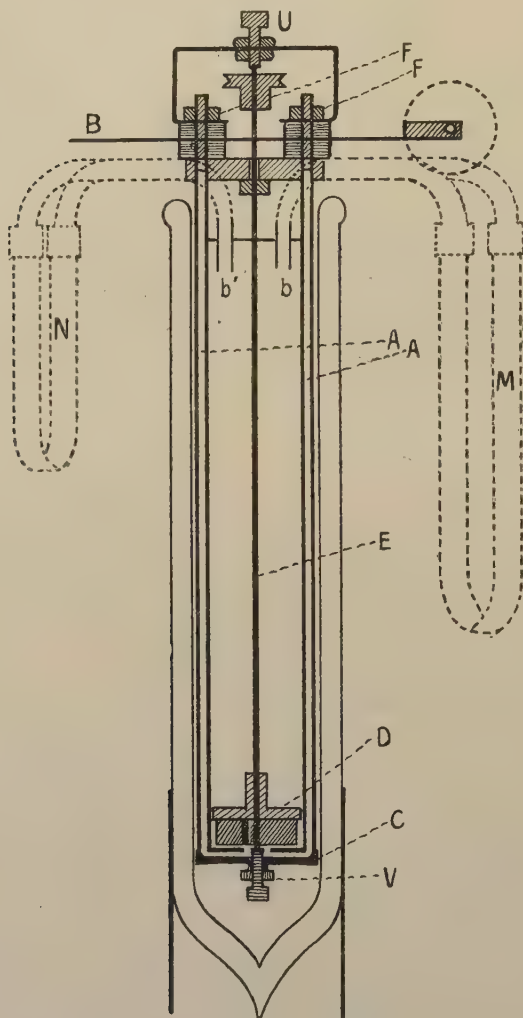


Figure 24.

partie inférieure le disque fixe. Le toluène contenu entre le disque fixe et le disque mobile, est ainsi, pendant la rotation, rejeté vers la périphérie, et remplacé par celui qui, provenant du serpentín est aspiré à travers les tubes AA' et les rainures du disque fixe. L'extrémité supérieure de l'axe de la pompe est égale-

ment engagée dans une vis trempée U percée d'un petit trou conique et supportée par un système en U placé sur la plaque. Une poulie permet la commande de la pompe par une courroie et un moteur électrique de $1/60$ de cheval tournant à 2.000 tours.

Les tubes extérieurs où se fait le refroidissement et réchauffement du liquide sont constitués par des tubes plats en U, en laiton, figurés en projection en MN. L'un d'eux plus petit, sert à réchauffer avec de l'eau bouillante ou à refroidir avec le mélange d'acide carbonique-acétone, l'autre plus grand plonge dans un

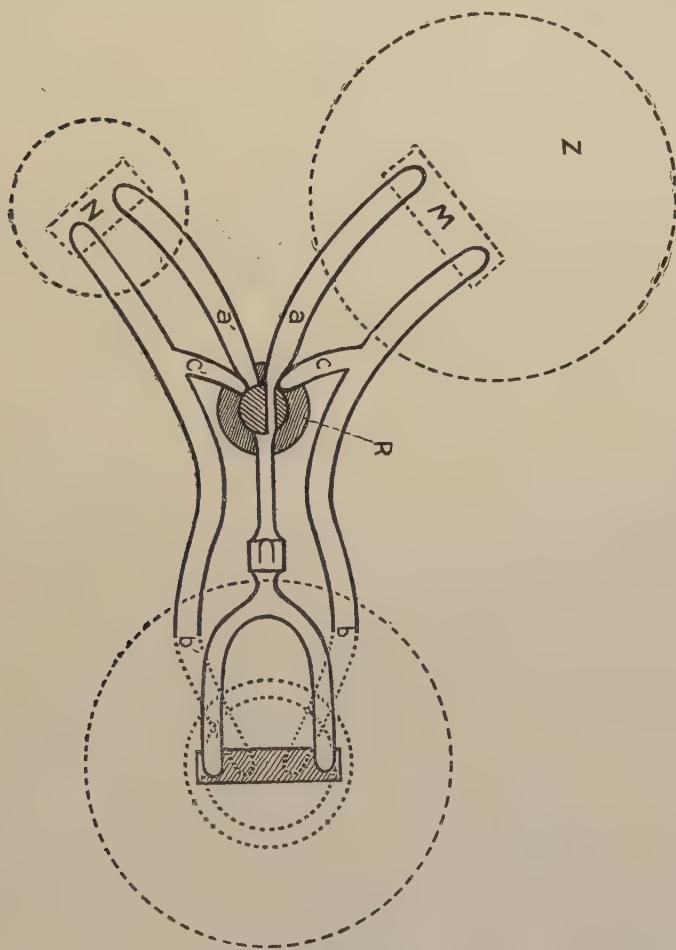


Figure 25.

récipient en verre Z où l'on maintient de la glace pilée. On réalise donc par ce dispositif et d'une façon immédiate toutes

les températures entre -60° et $+90^{\circ}$ environ ; il y a en effet toujours un peu de réchauffement ou refroidissement dans la partie des tuyaux qui est à l'air, bien qu'on ait soin de les envelopper d'une substance calorifuge. Ces tubes en U sont reliés au robinet R (fig. 25) par leur extrémité aa' tandis que les extrémités bb' viennent déboucher librement à la partie supérieure du liquide contenu dans le tube de Dewar. Deux bouts de tube cc' relient le robinet aux tubes bb' . Ce robinet est dessiné ci-contre avec les tubes y aboutissant : on peut à volonté mettre l'un ou l'autre tube en U dans le circuit, et dans chaque cas modifier le rapport entre la partie du liquide qui traverse le serpentín et celle qui passe par les courts-circuits cc' . On voit en effet que dans la rotation du robinet, la communication qui laisse d'abord tout passer dans le serpentín, bouche petit à petit cette communication en découvrant l'orifice du court-circuit, jusqu'à obstruer complètement le premier. En faisant tourner le robinet de 180° , la même manœuvre permet d'opérer avec l'autre tube en U. Ce robinet est manœuvré à l'aide d'une roue dentée et d'une vis tangente, et en prenant quelques précautions et avec un peu d'habitude, on arrive à maintenir la température très constante. Ce dispositif se prêterait particulièrement bien à la commande par un régulateur.

Les thermomètres étaient soit à mercure, soit à alcool. Je ne les ai pas étudiés spécialement, la température ne devant pas être déterminée avec une précision supérieure au $1/10$ de degré. Or, comparés avec un thermomètre étalon, ils ne m'ont jamais donné d'écarts de cet ordre.

2 *Détermination de la concentration et remplissage des tubes.* — Nous avons conservé pour cela la méthode qui consiste à déterminer d'avance la concentration, en pesant suivant le cas soit un mélange de sel anhydre et d'eau, soit de sel hydraté additionné d'eau ou de sel anhydre, ou enfin d'une autre impureté quelconque. La première méthode est d'une application plus générale, mais un sel anhydre est beaucoup plus difficile et plus long à obtenir pur qu'un sel hydraté cristallisé. La seconde méthode ne peut s'appliquer que si la composition de l'hydrate est *bien définie*, ce qui est très rarement le cas à cause de la difficulté qu'il y a à éliminer exactement l'eau mère qui souille les cristaux : mais, quand c'est possible, elle doit être préférée à l'autre.

En tous cas, il faut, la concentration étant déterminée à l'avance,

que le remplissage ne la fasse pas varier d'une façon sensible : d'autre part, il résulte des expériences préliminaires qu'il est illusoire de chercher à faire plusieurs mesures sur un même tube, en le soumettant plusieurs fois à la fusion : enfin il faut pouvoir chauffer à haute température le mélange sel anhydre et eau, pour que la dissolution soit complète lorsqu'on veut obtenir des concentrations considérables.

Voyons comment nous nous y sommes pris pour satisfaire à ces diverses conditions.

Les pesées étaient effectuées au mgr., sur une balance sensible au 1/5 de mgr. sous la charge constante de 50 gr. A cause du peu de sensibilité de la pesée on ne fait aucune correction de poussée. Les vases où se font les pesées serviront à la préparation de la solution ; ils se composent d'un tube de verre assez épais de 20 m/m de diamètre environ, fermé à une extrémité et muni d'un rebord évasé à l'autre. On les ferme à l'aide d'un capuchon de caoutchouc. Une fois la pesée terminée, la fermeture est complétée par un bouchon de liège épousant la forme de l'évasement et posé sur le capuchon. Une garniture métallique munie de trois boulons permet de serrer énergiquement le système sur le flacon. On peut chauffer ainsi jusqu'à 140°, 150° même si c'est nécessaire pour que la dissolution s'opère sans qu'il y ait de perte de vapeur ; ce qu'on constate par le fait qu'au moment où l'on débouche le flacon vers 60° ou 70°, le capuchon se gonfle accusant ainsi l'existence d'une pression intérieure qui ne pourrait exister s'il y avait eu des pertes.

La dissolution s'effectue dans une étuve à double paroi pleine d'huile de colza. Cette étuve est maintenue à une température fixe à quelques degrés près au moyen d'un régulateur de débit de gaz. Le flacon est suspendu à l'intérieur de l'étuve par un système qui peut être mis en rotation par l'extérieur de l'appareil. La dissolution se fait donc sous l'influence d'une agitation continue, entretenue par un petit moteur électrique de 1/100 de cheval.

Une fois la dissolution effectuée, il faut songer au remplissage. Pour réduire les pertes par évaporation au minimum, on remplissait 10 tubes à la fois. On pouvait ainsi faire 10 expériences de mesure avec une même solution. Voici comment l'on s'y prenait.

Une petite chaudière (fig. 27) avec manomètre et soupape de sûreté recevait de l'air comprimé à 5 kgr., dont il existe une distribution dans le laboratoire : grâce au jeu de la soupape à poids, on pouvait maintenir dans ce petit récipient une pression quel-

conque. Cette chaudière était munie latéralement de deux robinets à trois voies. Chacun de ces robinets porte un bouchon auquel s'adapte exactement, au moyen de la garniture métallique, le flacon à dissolution. Un petit tube venant du robinet tra-

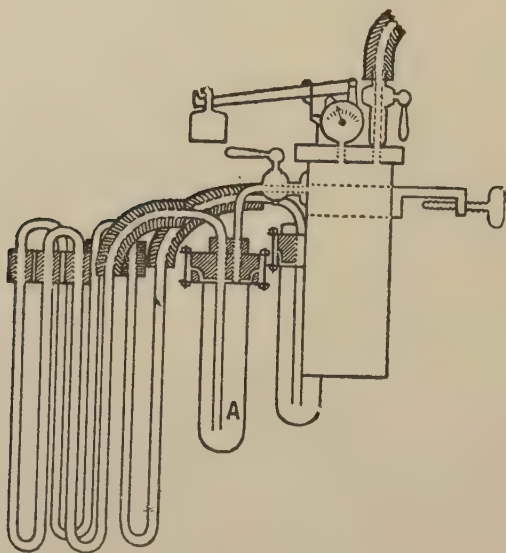


Figure 27.

verse le bouchon. Un autre tube en verre plonge au fond du flacon, traverse le bouchon et se recourbe extérieurement.

C'est à ce tube qu'on a adapté à l'aide de bouts de caoutchouc à vide, l'une des extrémités du système des tubes à expériences, qui sont de simples tubes en U, de divers diamètres intérieurs et de 6 m/m environ de diamètre extérieur reliés par de petits raccords de caoutchouc. L'autre extrémité est adaptée au système analogue au précédent porté par l'autre robinet de la chaudière.

Si l'on vient maintenant à fixer à l'un de ces bouchons le flacon plein de la dissolution, en opérant rapidement, et à l'autre bouchon un flacon vide, il est facile de voir qu'on transvasera ainsi la dissolution d'un flacon dans l'autre à travers le système des tubes par une manœuvre convenable des robinets. Au bout du tube A est fixé à l'aide d'un petit tube de caoutchouc un tampon de ouate filtrante. Bien entendu, cette opération se fait en plongeant tout le système chaudière et tube dans la cuve à eau à une température à déterminer et en tous cas supérieure à la tem-

pérature de fusion du sel sur lequel on opère, pour éviter toute cristallisation. Grâce à la pression assez élevée dont on peut se servir avec cet appareil (jusqu'à 1 atmos. $1/2$) il est possible de remplir les tubes assez rapidement, même quand ils sont fins et que la solution est très concentrée. Néanmoins quand le diamètre des tubes atteint 2 ou 3 dixièmes de m/m le remplissage devient très lent, surtout quand on met 10 tubes en série. Il importe cependant que le remplissage soit assez rapidement fait, toujours pour éviter les pertes par évaporation.

Une fois ce remplissage effectué, on retire le système, on démonte les tubes un à un et on les plonge rapidement et verticalement dans le bain d'eau d'où ils sortent. Ceci a pour effet de diluer la solution à l'entrée du tube et d'empêcher ou tout au moins de diminuer les chances d'infection par un germe extérieur. Les tubes sont alors prêts à être soumis à l'expérience.

3° Le tube choisi est introduit dans une monture légère en laiton. Cette monture est une plaque de laiton mince, sur laquelle le tube est fixé au moyen de deux ressorts ; deux fentes de 4 m/m de large et de 16 c/m de longueur permettent de voir le tube dans sa partie centrale.

Cette monture peut être engagée dans une glissière verticale. Le tube tombe donc en place dans le bain, et se trouve toujours au même endroit.

Le dispositif d'éclairage a été modifié de la façon suivante. Le récipient de Dewar est entouré de papier noir sauf deux fenêtres opposées, dont l'une est au devant du tube. Par l'autre on envoie à travers le liquide les faisceaux de lumière provenant d'une lampe Nernst de 100 bougies et passant à travers un nicol. En examinant le tube avec une petite lunette munie d'un deuxième nicol à 90° les phénomènes de polarisation permettent de voir la cristallisation se détacher en clair sur fond obscur.

La plupart du temps d'ailleurs le deuxième nicol est inutile. En effet la solution étant transparente et les cristaux par diffusion et réflexion ne laissant pas passer beaucoup de lumière, on voit à l'œil nu la cristallisation se propager en noir sur fond lumineux. Le phénomène est très net pour des concentrations inférieures à celles du sel hydraté. Il n'existe pas pour des concentrations supérieures. Il est probable que dans ce cas le sel anhydre qui se sépare altère complètement la propagation. L'aspect de la cristallisation est celui d'une masse amorphe et translucide. Le fait est si caractéristique qu'il suffit parfaitement à déterminer si

l'on est en deçà ou au-delà de la concentration correspondant à celle du sel hydraté.

Les tubes n'étant pas gradués, la lecture des longueurs se fait hors du bain. A cet effet, un petit cathétomètre divisé en m/m et $1/2 m/m$ porte une lunette munie d'un réticule. Si l'on a soin de rendre parallèle l'axe du tube et celui du cathétomètre (tout simplement en visant un tube capillaire et s'assurant qu'il est au point sur toute sa longueur) on a les longueurs avec une précision très suffisante. Cette lunette peut porter également un oculaire micrométrique qui permet de déterminer, avec une approximation suffisante pour ce qui nous occupe, le diamètre intérieur des tubes à expérience. On a eu soin dans ce but de faire la visée à une distance telle que l'image du tube se projette en vraie grandeur sur le micromètre oculaire de $1/10$ de m/m .

Voici à titre d'exemple *la marche d'une expérience*. On prend un des tubes, on l'introduit dans son support en laiton et on le fait glisser dans le bain. On ajuste ensuite le thermomètre et on maintient pendant quelques minutes (cinq environ) (je me suis assuré que ce temps était suffisant) la température constante à laquelle on veut faire la mesure. On sème ensuite, à l'aide d'un fil de platine, un cristal pour faire cesser la sursaturation à l'une des extrémités du tube en U. On fait un premier pointé en mettant en marche l'aiguille principale du chronomètre et une première lecture de la position de la lunette du cathétomètre. On déplace ensuite celle-ci d'en général 15 c/m ; on arrête la dédoublette et on note le temps quand la cristallisation passe devant le réticule dans cette position. On ramène l'aiguille du chronomètre sous l'aiguille principale et on l'arrête à nouveau quand la cristallisation passe à la même hauteur dans l'autre tube : on note de nouveau le temps. Enfin on ramène la lunette à la première position et on arrête l'aiguille principale qui donne le temps total. Pendant tout ce temps on a eu soin de surveiller le thermomètre et de maintenir la température constante en agissant sur le robinet : On obtient alors le tableau suivant :

Température . . .	3°	Diamètre du tube 0 m/m 8		
Hauteur. . . .	300 m/m d.	150 m/m d.	150 g.	300 g.
Temps	0	2'17''2	3'9''7	5'27''6
Vitesse en m/m min.	65,6		65,3	

Si à l'aide de la moyenne de ces deux vitesses ascendante et descendante on calcule la longueur totale de la partie du tube

en U comprise au-dessous de la division 300 du cathétomètre, on pourra dans les expériences ultérieures se servir de cette longueur totale qui, divisée par le temps total, donnera la vitesse totale. Il faut supposer pour cela que la forme du tube en U est toujours identiquement la même, ainsi que sa position dans le bain. L'expérience montre que ces conditions sont réalisées dans les limites d'erreur des expériences. Ce mode d'opérer présente des avantages quand la vitesse est considérable. En effet dans ce cas on n'aurait plus le temps nécessaire pour effectuer les déplacements de la lunette du cathétomètre. En ne déterminant que le temps total, celui-ci est plus considérable et la lunette reste fixe. Pour effectuer tous les calculs, nous nous sommes servis de la grande règle à calculs Béghin de 50 c/m de longueur. Cette règle donne facilement le millième et son usage est si commode que nous ne pouvons que la recommander dans tous les cas où l'on ne cherche pas une précision supérieure.

Maintenant que nous savons comment s'effectuent les mesures, il nous reste à exposer nos résultats. Ce sera l'objet des chapitres suivants.

CHAPITRE IV

LES RÉSULTATS

Nous avons déjà eu l'occasion de dire un mot des difficultés considérables qu'il y a à obtenir et maintenir sursaturées des solutions d'une concentration aussi considérable que celle qui nous est nécessaire pour la réussite de nos expériences. En effet, nous avons dit que nous nous proposons comme premier objectif, de déterminer la vitesse de cristallisation pour des concentrations en deça ou ou delà de celle du sel hydraté.

Il faut donc d'abord trouver des sels de solubilité suffisante à chaud pour obtenir des solutions saturées de concentration convenable. Ensuite il faut que ces solutions puissent rester sursaturées jusqu'à environ 30° ou 40° au-dessous du point de fusion de l'hydrate.

La première condition peut être déterminée dans la plupart des cas. Les travaux sur la solubilité sont en effet assez nombreux pour qu'on puisse choisir les sels convenables d'après l'étude des tables de Landolt, dernière édition. De là, ne viendront donc pas de grosses difficultés.

Il n'en est pas de même du second cas. L'étude de la stabilité des solutions très concentrées en état de sursaturation est presque tout entière à faire. En effet, les travaux classiques de Gernez (1) portent tous sur des *solutions* du sel hydraté dans l'eau. Ce n'est que par exception qu'on obtient des documents sur la stabilité de l'hydrate lui-même fondu et à plus forte raison sur celle de solutions encore plus concentrées. De plus cette étude sur la stabilité n'est faite à peu près exclusivement qu'à la température ordinaire, ou à des températures un peu supérieures.

(1) *Loc. cit.*

Or, plus la solution est concentrée, plus la conservation à l'état de solution sursaturée est difficile, non seulement à cause de la cristallisation spontanée du sel même qui fait l'objet de la recherche, et qui est en général l'hydrate le plus commun, mais encore et je dirai même surtout à cause de la formation dans le liquide d'autres hydrates généralement moins riches en eau. Ces hydrates ne se forment pas ou se forment mal et lentement dans les solutions relativement étendues, à cause de leur solubilité considérable ; mais il n'en est pas de même dans les solutions concentrées.

Il convient donc, pour *chaque sel*, d'étudier les conditions de formation de ces hydrates inférieurs. Nous verrons que dans plusieurs cas cette formation peut être évitée ou atténuée de plusieurs manières, dont la plus importante est l'élévation de la température de la solution au-dessus du point de fusion de l'hydrate qui se forme. Mais cette étude préliminaire à effectuer prend beaucoup de temps, et, si on ajoute à cela que après recherches, on est obligé de reconnaître souvent l'impossibilité d'opérer sur le sel étudié, on ne sera pas étonné de voir que trois ou quatre sels seulement permettent une étude un peu approfondie. Quant à l'étude absolument complète je n'ai pu l'entreprendre que sur l'hyposulfite de soude et c'est par elle que je vais commencer.

A. — *Hyposulfite de soude.*

De tous les essais effectués pour choisir un sel bien approprié à une étude approfondie, ce sont ceux sur l'hyposulfite de soude qui m'ont le plus satisfait. De plus, en même temps que j'effectuais ces essais, paraissait une étude très documentée de Young, Mitchell et Burke (1) sur la sursaturation des solutions concentrées d'hyposulfite de soude et la formation de divers hydrates qui a confirmé plusieurs de mes résultats en même temps qu'elle m'en faisait connaître d'autres qui m'ont été très utiles.

Enfin un dernier avantage de l'hyposulfite de soude et non le moindre, c'est celui qu'il possède de se conserver sans altération à l'air, c'est-à-dire de n'être ni déliquescant, ni efflorescent à la température ordinaire. Ceci m'a permis de partir pour

(1) *Journal of the American Chemical Society*, vol. 26, 1904.

la détermination de la concentration non du sel anhydre mais du sel hydraté qu'on laisse dessécher à l'air pendant quelques jours.

Je rappelle que mes premières expériences ont été faites au contraire, en partant du sel anhydre desséché à 150° . On a vu que dans ces conditions il y avait des anomalies assez curieuses au voisinage de la concentration de l'hydrate. De plus la vitesse maxima avait été trouvée de 112 m/m minute. Or, dès mes premières expériences en partant du sel hydraté pur, j'ai obtenu des valeurs voisines de 118 m/m minute.

J'en ai conclu et j'ai vérifié d'ailleurs que le sel anhydre employé n'était pas pur. La dessiccation à 150° a pour effet d'oxyder assez fortement le sel, qui contient alors de petites quantités de sulfate et de sulfite. D'après la forme de la courbe qui relie l'abaissement de la vitesse à la concentration de l'impureté on voit que l'impureté nécessaire à un abaissement de 8 m/m est extrêmement faible. Elle est d'après les chiffres que nous avons obtenus au plus de 0,06 o/o en supposant exacte la loi de la racine carrée de la concentration.

On voit aussi que la méthode qui consiste à partir du sel anhydre est des plus défectueuses si ce sel n'est pas très pur. En effet, en y ajoutant de l'eau le mélange contient une quantité d'impureté proportionnelle au poids total du sel employé. Par cristallisation de la solution à l'état d'hydrate pur, toute l'impureté se trouve séparée et agit. Si au contraire on part de l'hydrate cristallisé qu'il est facile d'obtenir entièrement pur par deux ou trois cristallisations, et qu'on y ajoute du sel anhydre, même impur, pour obtenir des solutions plus concentrées, la quantité d'impureté sera naturellement beaucoup plus faible.

Aussi est-ce cette dernière méthode que j'ai employée dans cette série d'expériences. Elle permet de plus de préparer des solutions contenant en quantité connue, o/o de sel hydraté, une impureté quelconque, et non pas seulement l'hyposulfite anhydre ou l'eau.

Mais avant de donner les résultats numériques, il convient que j'expose les quelques remarques faites sur la formation des hydrates et sur la cristallisation spontanée.

Le travail de Young et Mitchell et de Young et Burke les a conduits aux résultats suivants :

L'hydrate à cinq molécules d'eau existe sous trois états différents :

1° L'hydrate α , qui est la forme ordinaire de l'hyposulfite de soude cristallisé : il fond d'après divers auteurs à :

48° 1 (Trentinaglia).

49° (Parmentier et Amat).

47° 9 (Richards et Churchill).

2° L'hydrate β qui se forme en refroidissant entre + 10° et — 20°, le sel α fondu. Cette forme avait déjà été signalée par Parmentier et Amat, qui avaient donné également son point de fusion : 32°. — Ce sel, en longues aiguilles transparentes, se distingue facilement du précédent : il se transforme en sel α par contact avec un des cristaux de ce sel.

3° Un hydrate γ en masse opaque, qui se forme généralement quand on n'obtient pas le sel β par refroidissement aux basses températures : il se décompose à quelques degrés au-dessus de 0°.

Sa composition n'a pas été exactement déterminée, et il est seulement probable que c'est un penta-hydrate.

Aucun de ces hydrates ne fond sans décomposition : tous donnent naissance aux températures indiquées pour leur point de fusion à un hydrate inférieur. Ces températures correspondent donc à un équilibre entre deux hydrates et la solution, analogue à ce qui se passe dans l'exemple classique du sulfate de soude.

Plusieurs de ces hydrates inférieurs ont pu être obtenus. Les auteurs nomment hydrate *b* celui provenant de la fusion partielle de α , hydrate *d* celui provenant de la fusion partielle de β et *c* de la fusion partielle de γ .

b est un dihydrate; pour *c* aucune détermination n'a été faite, et pour *d* une seule qui a donnée une formule approchée de celle d'un tétrahydrate. Il en résulte que *c* peut être un trihydrate.

Enfin, le sel α fondu, chauffé pendant quelque temps à 100° laisse déposer par refroidissement un sel très soluble, en gros cristaux, appelé forme *a* et qui est un monohydrate.

La solubilité de ces divers sels a été étudiée par Young et Burke, mais seulement au-dessous du point de fusion du sel α .

Voilà maintenant d'après Young et Mitchell, les conditions de formation de ces divers hydrates à partir d'une solution provenant du sel α fondu.

Quelles que soient les conditions de chauffe préalable et de refroidissement, on n'obtient jamais de sel α . Le pouvoir de cristal-

lisation spontanée de cet hydrate est nul ou tout au moins excessivement faible, à toutes les températures mises en œuvre.

Par refroidissement rapide on obtient généralement la forme β entre -20° et 10° et si elle ne se forme pas, à plus basse température la forme γ . Par refroidissement lent à la température ordinaire on obtient au bout d'un temps variant de plusieurs heures à deux ou trois jours la forme b , et, au bout d'une ou plusieurs semaines seulement, si b ne s'est pas formé, la forme a . La formation soit de l'un soit de l'autre de ces sels est nettement conditionnée par la température et le temps de la chauffe avant refroidissement.

Plus longtemps et plus haut la solution a été chauffée, moins facilement on obtient la forme b .

Voici les résultats des expériences.

Temps de chauffe, dix minutes : à 60° on obtient presque toujours b ; à 65° on obtient aussi souvent a que b ; à 70° et au dessus on obtient *toujours* a .

Temps de chauffe : seize heures. A 60° et au-dessus on obtient *toujours* la forme a . b n'a jamais été obtenu dans ces conditions.

A la suite de ces expériences Young et Mitchell reprennent l'hypothèse de Jaffé d'après laquelle des germes non dissous resteraient dans la solution et donneraient naissance aux hydrates qui cristalliseraient. Il nous paraît que toute théorie est prématurée étant donné le peu que nous savons de précis pour le moment sur la question. Je vais maintenant rapporter les résultats principaux obtenus incidemment au cours de mes mesures sur la vitesse de cristallisation à diverses températures, et montrer les points où ils confirment les précédents ainsi que ceux où ils diffèrent.

J'ai d'abord cherché à déterminer avec exactitude, le point de fusion de l'hydrate α à 5 aq .

Mon premier essai a porté sur du sel en gros cristaux : hypsulphite de soude pur de chez Billault. Le sel était fondu dans un tube à essai introduit à l'intérieur d'un autre de plus gros diamètre ; le tout était plongé dans un thermostat à eau maintenue à 47° au moyen d'un agitateur à hélice et d'un régulateur de température très sensible. La température ne variait pas de $1/10$ de degré.

La température du liquide était prise au moyen d'un thermomètre de précision de chez Chabaud au $1/5$ de degré. On appréciait facilement à l'aide d'une lunette le $1/20$ de degré. Les tem-

pératures sont notées de temps en temps, chaque cinq min. par exemple. Voici les résultats : On provoquait d'abord la cristallisation en semant un germe avec un gros fil de platine terminé par une boucle qui servait à agiter régulièrement la solution.

Temps	Températures
0	47°
5'	48°25
10'	48°35
15'	48°40
20'	48°40
25'	48°40
30'	48°40
35'	48°45
40'	48°45
45'	48°45
60'	48°45

Un essai de dosage de l'eau contenue dans ce sel nous montre qu'il contient 169 o/o de sel anhydre. Le rapport théorique pour $S^2O^3Na^2$, $5H^2O$ est de 175,7 o/o. Le sel étudié contient donc une notable quantité d'eau.

Je prépare par cristallisation troublée du sel précédent et dessiccation à l'air pendant 24 heures, un nouveau sel qu'un dosage me montre avoir à peu près exactement la composition théorique (176 o/o).

Temps	Températures
0	47°1
2'	48°
7'	48°4

A ce moment une abondante cristallisation se produit et la température monte brusquement.

Temps	Températures
10'	49°25
15'	48°40
20'	47°9
25'	47°9
30'	48°
45'	48°2
50'	48°2
55'	48°2

Ainsi le sel étant *plus pur* la température finale d'équilibre est *moins élevée*.

Je fais un essai en ajoutant quelques traces d'eau au sel précédent :

Temps	Températures
0'	47°2
5'	48°2
10'	48°35
15'	48°4

Montée brusque du thermomètre. Cristallisation abondante.

Temps	Températures
20'	48°6
25'	48°30
35'	48°10
40'	48°15
50'	48°2
60'	48°2
1 heure 30'	48°2

Ainsi ici aussi à partir de 48°4 montée brusque du thermomètre un peu moins forte que dans l'expérience précédente. Température d'équilibre exactement la même.

Enfin dernier essai avec un sel cristallisé deux fois et bien exempt d'eau, composition 175,6 o/o.

Temps	Températures
0	47°4
3'	48°2
5'	48°3
6'	48°4

Montée brusque jusqu'à 48°9. Cristallisation abondante.

Temps	Températures
11'	48°2
13'	48°1
15'	48°1
17'	48°15
20'	48°2
30'	48°2

De ces trois exemples, il résulte très nettement que *l'hydrate à 5 aq*, se décompose à 48,4 en donnant *l'hydrate b à 2 aq* : la température monte alors brusquement puisque la solution est sursaturée à cette température par rapport à l'hydrate à 2 aq : elle monte d'autant plus haut que la solution est plus concentrée : puis elle baisse par suite du dépôt abondant d'hydrate à 2 aq et enfin se fixe à 48°2, température d'équilibre entre *l'hydrate à 5 aq*, *l'hydrate à 2 aq* et la solution saturée à cette température. Cette température est celle qui a été donnée comme point de fusion du sel à 5 aq par les divers expérimentateurs. Les courbes de solubilité des hydrates à 5 aq et à 2 aq doivent donc nécessairement se couper à cette température (figure 27).

Voilà donc éclaircie la transformation du sel à 5 aq en sel à 2 aq : passons maintenant à l'autre transformation du 2 aq en hydrate à x aq.

Les tables de Landolt font remarquer en note que les résultats sur la solubilité donnés par Taylor montrent l'existence à 65°, d'un point anguleux dans la courbe des solubilités. Il est manifeste que de 48°2 à 65° il s'agit de la solubilité du sel à 2 aq, et en effet cette portion de la courbe se raccorde très nettement à celle qu'on peut construire avec les données de Young et Burkle, qui ont étudié la solubilité de l'hydrate à 2 aq (hydrate *b*) entre 20° et 50° (voir la figure 27). On constate que la concentration n'est que 165,4 o/o à 50° et que par suite la solution constituée par le sel α fondu (de concentration 175,7 o/o) est, comme nous l'avons vu plus haut, nettement sursaturée par rapport au dihydrate.

La température de fusion ou plutôt de décomposition de ce dihydrate n'a pas été exactement déterminée : mais elle résulte d'un ensemble de faits que je vais exposer.

D'abord du résultat de Young et Mitchell signalé plus haut que des solutions chauffées 10 minutes à 70° ne donnent jamais d'hydrate *b* par refroidissement, tandis qu'elles en donnent toujours chauffées à 60° seulement. Mes observations confirment pleinement le fait. En effet, dans mes premières expériences sur l'hyposulfite de soude, je fondais le sel sur lequel je voulais opérer à 55° seulement. Dans ces conditions, j'avais toujours par refroidissement cristallisation d'un hydrate à l'intérieur de mes tubes ou flacons. En opérant rapidement à 50° j'ai pu séparer grossièrement les cristaux de l'eau mère et déterminer leur composition. J'ai obtenu comme résultat de deux expériences



Figure 27.

où la solution avait pour composition respectivement 175,7 et 182,9 o/o des formules.



Nul doute que l'erreur ne soit due à l'eau mère qui souille le sel et par suite que la formule de l'hydrate formé ne l'identifie à l'hydrate *b* de Young et Mitchell.

Les cristaux qui se déposent ainsi dans mes tubes à expériences fondent sans agitation à 64°. D'autre part en préparant mes solutions à 65° je n'ai jamais eu de cristallisation de l'hydrate *b* dans mes tubes. Enfin, en voulant préparer du sel anhydre, voici ce que j'ai constaté. Une solution de l'hydrate ordinaire était concentrée par ébullition jusqu'à déposer du sel anhydre : je comptais effectuer une filtration à 60° pour séparer le sel déposé de la solution. Or la quantité de sel formé n'a pas beaucoup augmenté par refroidissement jusqu'à 65°. Mis à cette température, il y a eu cristallisation abondante et le thermomètre est resté longtemps stationnaire à 65°.

On voit en définitive que l'on peut fixer vers 63° ou 64° le point de fusion du dihydrate. J'ai adopté la température de 63° qui concorde le mieux avec l'allure des courbes de dissolution (voir la figure 27).

On ne peut dire ni d'après les résultats de Young et Mitchell, ni d'après les miens, quel est l'hydrate qui se forme par décomposition du dihydrate à 63° et qui constitue la partie solide des mélanges de sel et d'eau au-dessus de cette température. La courbe de solubilité d'ailleurs, à partir de 63°, donne des points très difficiles à répartir sur une courbe. Selon toute probabilité d'ailleurs, ceci provient de la difficulté de prendre une prise d'essai à une température aussi élevée sans variation dans la composition. On constate seulement que cette courbe moyenne a sensiblement la même inclinaison sur l'horizontale que la courbe donnée entre 20° et 30° pour le monohydrate par Young et Burkle. Néanmoins, les deux courbes prolongées ne se confondent pas. Il résulte de ce qui précède qu'il faut *chauffer toujours la solution à 70° pour être sûr de se débarrasser de tous germes du sel b*. Dans ce cas on n'obtient *jamais plus de b*, mais quelquefois d'autres hydrates.

Je n'ai que deux fois conservé des solutions assez longtemps pour qu'elles me donnent des cristaux. C'était chaque fois au bout d'une semaine environ. La première fois la solution avait

comme composition 197,5 o/o. Les cristaux déposés n'ont pas perdu d'eau dans le vide sec pendant 24 heures. J'en ai conclu que c'était du sel anhydre. Néanmoins, le résultat me paraît étonnant; et je regrette de n'avoir pas conservé une note plus précise à ce sujet, ni fait un essai plus approfondi.

La seconde fois la solution avait comme concentration 205 o/o. Les cristaux qui se déposent au bout de quelques jours n'avaient pas du tout la même forme : c'était un amas de tablettes rectangulaires. Leur solubilité était considérable. L'analyse m'a donné comme résultat la formule $S^2O^3Na^2$, 3,55 H^2O .

Il est difficile de trancher avec cette seule expérience faite en passant, la question de savoir si l'hydrate est à 3, à 3,5 ou à 4 molécules d'eau. *A priori*, l'erreur doit plutôt être de donner un nombre trop fort. L'existence du trihydrate paraît donc la plus probable. On voit donc que je n'ai pas obtenu le monohydrate, à moins d'une erreur toujours possible dans la première de ces deux expériences.

Je n'ai jamais obtenu un sel analogue au sel β de Parmentier et Amat, et si facilement obtenu par Young et Mitchell. Je ne sais à quoi est dû ce fait ? Le refroidissement de mes solutions, quelle que fût leur concentration, n'a amené de cristallisation spontanée qu'au dessous de -20° et le sel formé répondait à la description donnée par les auteurs précédents de la variété γ .

D'ailleurs [une fois faite l'étude de la variation de la vitesse avec la concentration pour l'hydrate normal, je reviendrai sur la cristallisation spontanée et la vitesse de cristallisation des hydrates précédents. Il me suffit que les quelques recherches précédentes m'aient montré nettement qu'en prenant la précaution de *préparer les solutions à haute température, et d'effectuer le remblissage à 70°* , il n'y a pas cristallisation, du moins pendant plusieurs heures entre 50° et -20° quelle que soit la concentration du sel étudié. Il en résulte que l'étude de la vitesse de cristallisation de l'hyposulfite de soude pourra se faire dans ce domaine avec la plus grande facilité. C'est cette étude que nous allons aborder maintenant.

Rappelons que les résultats obtenus au chapitre II ne l'avaient été que sur un sel impur, comme nous venons de le voir plus haut. La correction à faire de ce chef est difficile à déterminer. Mais *à priori*, il est facile de comprendre que les résultats seront d'autant plus exacts qu'ils se rapporteront à des concentrations plus éloignées de celle de l'hydrate ordinaire, puisque la quan-

tité relative, et par suite l'influence de l'impureté seront d'autant plus faibles.

Rappelons de plus que les expériences n'ont été faites qu'à 0° et avec un seul diamètre de tubes. Nous aurons donc à examiner pour chaque concentration :

1° L'influence du diamètre des tubes ;

2° L'influence de la température.

Cette double étude nous amènera à déterminer la vitesse maxima. Une fois cette détermination faite, nous aurons alors à rechercher les variations de la vitesse maxima par addition d'impureté, étude que pour plus de facilité nous scinderons en deux.

1° Etude de la variation de la vitesse maxima avec la concentration, c'est-à-dire quand l'impureté est ou l'eau ou le sel anhydre.

2° Etude de cette même variation sous l'influence de toute autre substance étrangère.

Nous avons réuni les résultats de notre étude sur l'hyposulfite dans les tableaux suivants (II, III et IV).

C y est la concentration en sel anhydre o/o parties d'eau,

c la concentration de l'impureté dans 100 p. de l'hydrate,

D le diamètre des tubes, T la température.

Nota. — Quand le diamètre des tubes n'est pas indiqué c'est qu'il est d'environ 1 mm.

TABLEAU II

Expérience 1. — Concentration C = 170.

Solution préparée par dissolution du sel anhydre du commerce.

D	T	V
—	—	—
0,8	35	6,7
—	30,4	13,3
—	27	20
—	25	28,2
—	20	45,8
0,7	15	86,5
—	13	90
0,9	10	96
0,3	13	95

Expérience 2. — C = 175.

Même sel.

D	T	V
—	—	—
0,7	30,5	10,7
—	25,6	21,6
0,2	24,8	40,3
0,7	20,3	45,8
0,2	20	63,6
0,8	15	70,2
0,3	14,7	81,5
0,7	9	91
0,3	9,5	94,4
0,7	5	95
0,8	0	96,3
—	—5	92

Expérience 3. — C.

Sel hydraté contenant encore un peu d'eau.

		Vd	Va	Vm
		—	—	—
1,7	15	×	90,4	90,4
0,9	—	92,2	88,5	90,8
0,3	—	96,8	95,9	96,3
1,7	10	102,5	102,5	102,5
—	—	101,9	102,3	102,1
0,9	—	102,2	103,1	102,7
—	9,8	103,2	103,2	103,2
0,3	10	105,6	106,8	106,2
—	—	104,4	104,5	104,5
1,7	0	110	109,5	109,7
0,9	—	108,6	108,6	108,6
0,3	—	106,1	106,1	106,1
0,9	—5	105,6	105,7	105,6
1,7	—5,5	106,7	108,6	107,7
0,3	—	97,3	87,4	92,3
0,9	—7,2	105,8	105,3	105,5
0,3	—7,6	94,7	94,2	94,5
1,7	—10	106,4	106,2	106,3

Note. — Voir les notes du tableau I. $V_m = \frac{V_d + V_a}{2}$

Expérience 4.

Sel précédent mieux desséché. Remplissage à 60°, d'où fréquente cristallisation du dihydrate.

D	T	Vd	Va	Vm
0,3	10	107,5	107,9	107,7
0,9	7	108,3	108,7	108,5
0,3	5	×	109,5	109,5
1,7	4	111,6	112,1	111,8
0,9	2	111,6	111,5	111,6
0,3	0	105,9	106	106
1,7	-2	110,7	111,5	111,1
0,9	-3	×	108,7	108,7
1,7	-7	×	108	109,1

Expérience 5.

Même sel encore un peu plus sec. Remplissage à 70°, jamais de cristallisation.

D	T	Vd	Va	Vm
0,3	7	112,7	112,5	112,6
—	2	110,6	108,3	109,4
—	-3	90,2	97,1	93,6
0,9	5	111,1	111,6	111,3
—	0	113,9	112,7	113,3
—	-5	108,6	108,3	108,5
1,7	3	112,5	112,9	112,7
—	-2	111,6	112,3	112
—	-7	109,4	110,7	110

Expérience 6. — D = 1 à 1,2 m/m.

Même sel.

4	110,3	110,3	110,3
0	114,1	112,5	113,3
-2	112,8	112,8	112,8
-4	113,2	113,6	113,4
-6	×	112,5	112,5
-8	110,6	111,1	110,9

Expérience 7. — $D = 1$ à $1,2$ m/m.

Sel pur en petits cristaux desséché pendant huit jours à l'air.

T	Vd	Va	Vt
—	—	—	—
20	×	53,2	53,2
15	100,4	×	100,4
11,5	×	108,8	108,8
8	112,3	112,2	112,1
3	114,7	113,5	114,2
0	117,8	115,1	116,4
—3	117,2	118,1	117,5
—5	115,3	115	115
—7	109,2	109,6	109,4

Expérience 8.

Même sel, abandonné douze jours de plus à l'air.

Les trois expériences marquées d'une croix en marge se rapportent à des fusions successives d'un même tube.

	2	113,6	115,3	115,2
×	0	116,6	118,4	117,5
×	—0,3	116,7	117,9	117,7
×	0	116,7	118,1	117,6
	—0,2	117,2	115	116,2
	—0,8	117,8	119	118,2
	—1,3	114,2	111,6	114,2
	—3	112	114,3	114,1

Expérience 9.

Sel pur deux fois cristallisé. Contient encore un peu d'eau. Fusions successives des tubes marqués *a*, *b*, *c*.

<i>a</i>	—2,3	112,3	115,2	114,4
<i>b</i>	—3,8	115,4	114,8	116,1
	—5	113,6	112,5	113,2
<i>c</i>	—6	112,9	115,2	114,4
	—7	113,5	112,5	113,1

Deuxième fusion.

<i>a</i>	—5,4	111,2	110,7	111,6
<i>b</i>	—2,7	116,6	118,4	117,7
<i>c</i>	—4,3	115,5	119,4	117,4

Troisième fusion.

	T	Vd	Va	Vt
c	-2,2	118,2	119,7	118,3
b	-3,7	115,3	117,2	116,5
c	-2,3	117,3	119,6	118,5

Quatrième fusion.

b	-2,4	118,2	116,6	117,4
---	------	-------	-------	-------

TABLEAU III

Vitesses obtenues par adjonction d'eau au sel hydraté.

Expérience 1. — c = 0,32 ; C = 174,2.

T	Vd	Va	Vt
6	112,8	114,7	114,1
2	114,8	115,2	115,1
-2	116,6	113,4	114,8
-6	110	110,7	110,6

Expérience 2. — c = 2,63 ; C = 163,7.

7	106,3	106,8	106,6
3	107,7	107,7	107,8
-1	108,3	108,2	108,2
-5	108,3	108,7	108,4

Expérience 3. — c = 5,42 ; C = 149,4.

-8	×	99,5	99,5
-12	99,5	99,5	99,5
-17	98,7	99,5	98,8
-21	×	81,8	81,8

Expérience 4. — c = 12,91 ; C = 129,5.

3	65,6	65,2	64,6
1	65,4	65,3	65,1
0	65,4	65,3	64,9
0	65,2	65,7	65,4
-1	65,5	65,1	65
-2	64	65	64,2
-5	64,4	65	64,4
-8	64,4	65	64,2

Expérience 5. — $c = 20,7$; $C = 114$.

T	Vd	Va	Vt
—	×	—	—
12	×	30,1	30,1
10	30,1	×	30,1
7	×	30,7	30,7
5	30,3	×	30,3
1	×	30,5	30,5
— 2	28,8	×	28,8
— 5	27,6	27,7	27,6

Expérience 6. — $c = 25,1$; $C = 105,7$.

Les vitesses sont mesurées sur dix c/m seulement.

9	20
7,8	19,4
5,3	19,3
2,5	18,25
— 0,5	17,5
— 3	16,1
— 6,5	14,2

TABLEAU IV

Adjonction au sel hydraté de diverses substances étrangères.

Note. — Ces substances sont indiquées à chaque expérience.

Expérience 1. — $c = 1,07$; $C = 178,6$.

Hyposulfite de soude anhydre.

T	Vd	Va	Vt
—	×	—	—
20	×	55,3	55,3
15	77,6	×	77,6
10	×	86,6	86,6
0,8	90,7	90,7	90,4
— 2	91,1	91,8	91,2
— 5	91,1	90,9	91,2
— 7,3	90,7	90,9	90,9
— 11	90,7	90,6	90,6

Expérience 2. — $c = 2,68$; $C = 183,1$.

Hyposulfite de soude anhydre.

T	Vd	Va	Vt
—	—	—	—
24,5	×	29,1	29,1
20,1	58,8	×	58,8
15	70,8	72,8	71,8
10,3	×	77,7	77,7
5	79,4	79,2	79,1
0	79,5	79,6	79,6
—3	79,8	79,8	79,8

Expérience 3. — $c = 2,13$.

Chlorure de sodium ; dissolution lente à 130° .

21	20,7	×	20,7
18	×	24,4	24,4
15	28,2	×	28,2
11,5	×	31,2	31,2
9	32,3	32,2	32,2
6	32,6	32,6	32,4
3	32,5	32,6	32,6
0	32,6	32,6	32,6
—3	32,5	32,5	32,5
—6	32,6	32,4	32,7

Expérience 4. — $c = 1,96$.

Acétate de soude anhydre.

1	39	38,9	38,9
0	38,7	38,8	38,7
—3,3	38,9	38,8	38,8

Expérience 5. — $c = 0,30$.

Acétate de soude anhydre.

20	×	38,2	38,2
15	70,3	×	70,3
10	×	82	82
5	86,3	86,8	86,6
0	88,5	89,4	89,2
—4	89,9	90	90
—7,2	90,7	91,4	91,1

Expérience 6. — $c = 0,38$.

Acétate de soude anhydre.

T	Vd	Va	Vi
—	—	—	—
5	76,2	76,2	76,2
0	77,2	77,2	77
—5	77,7	77,7	77,4
—10	77,3	77,3	77,3

Expérience 7. — $c = 1,39$.

Acétate de soude anhydre.

0	49,1	49,1	49,1
—5	49	49	49

Expérience 8. — $c = 1,14$.

Acétate de soude à 3 *aq.*

10	65,8	66,6	66
0	68,8	69	69,1
—5	69,2	69,2	69,4

Expérience 9. — $c = 0,92$.

Sulfate de soude à 10 *aq.*

2	106,6	105,3	105,7
—2	106,4	107,7	107,2

Expérience 10. — $c = 0,85$.

Borate de soude anhydre.

—0,5	53,7	53,4	53,6
------	------	------	------

Expérience 11. — $c = 2,87$.

Sucre cristallisé.

5	26,5	×	26,5
—3	26,6	26,7	26,6

Nous allons tirer de ces divers tableaux les conclusions qu'ils comportent, et la première, est que, d'une façon générale et si l'on s'en tient aux grandes lignes, on y retrouve tous les résul-

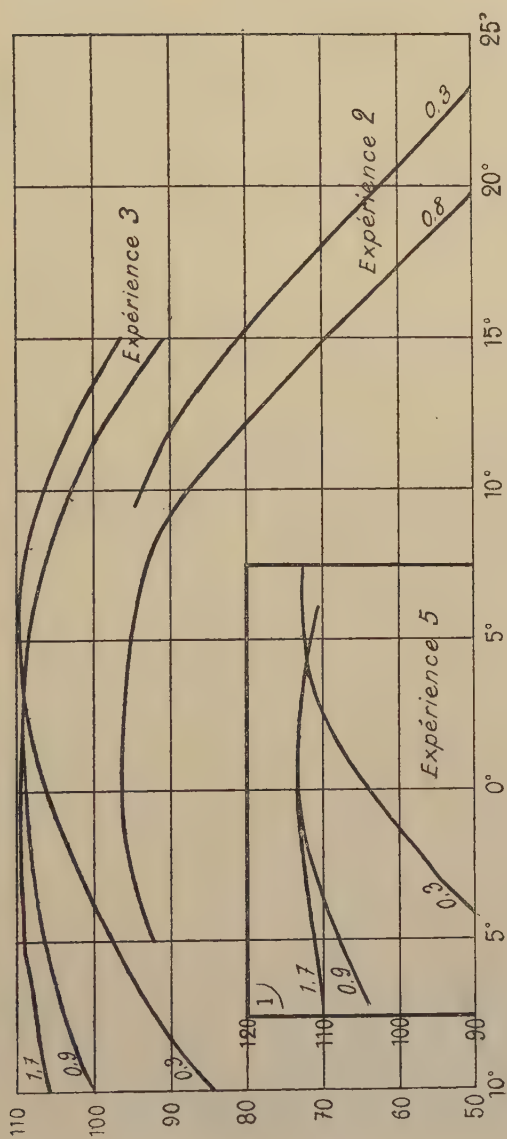


Figure 28.

tats de Tammann relatifs à la variation de la vitesse avec la température et avec le diamètre des tubes.

L'influence du diamètre des tubes est très nettement donnée par la considération du tableau d'expérience II. J'ai donné (fig. 28) les courbes se rapportant à quelques-unes de ces expériences. On voit que plus le tube est fin, plus grande est la vitesse à une même température sur la branche ascendante de la courbe (ex. 2) et plus petite elle est sur la branche descendante (ex. 3 et 5). On voit de plus que cette influence augmente rapidement quand le diamètre diminue : faible quand on passe du diamètre 1 mm. 7 au diamètre 0 mm. 9, elle devient beaucoup plus forte quand on passe du diamètre 0 mm. 9 au diamètre 0 mm. 3. De là résulte que le maximum de la courbe se déplace vers les hautes températures quand on diminue le diamètre du tube ; de plus ce maximum devient beaucoup plus net, et cependant *sa valeur ne change pas* dans les limites d'erreur de nos expériences.

Mais il est nécessaire de remarquer qu'ici pour des concentrations très voisines de celle du sel pur, *il n'y a plus de domaine où la vitesse soit constante*. On voit bien le maximum, à mesure que le diamètre des tubes diminue, se rapprocher peu à peu du point de fusion, et on comprend facilement que si on pouvait opérer sur un tube infiniment mince, le maximum se trouverait infiniment près de la température de fusion, et la vitesse commencerait à diminuer immédiatement au-dessous de cette température.

Mais Tammann pense que même si le sel est pur, il doit exister un domaine de vitesse constante, pourvu que la vitesse soit supérieure à 3 m/m par minute. Or, nos expériences montrent qu'il n'en est rien : déjà avec un sel qui contient encore un peu d'eau, le domaine de la vitesse constante, sensible quand le tube a un diamètre de 0,9 et 1,7 m/m disparaît quand ce diamètre est de 0,3 m/m. Quand on a affaire au sel aussi pur que nous ayons pu le préparer, même avec des tubes de diamètre supérieur à 1 m/m (ex. 7) on trouve que *la vitesse passe très nettement par un maximum* (fig. 29). La courbe des vitesses débute par une partie très inclinée sur l'horizontale, puis monte doucement jusqu'à un maximum après lequel elle redescend brusquement.

Dès que le sel n'est plus aussi rigoureusement pur que possible, la courbe s'aplatit : les trois courbes supérieures de la figure 29 qui se rapportent aux expériences 1 et 2 du tableau III montrent très nettement le sens du phénomène : le maximum très accusé se déprime quand la vitesse diminue et la troisième courbe mon-

tre qu'il n'y a pas trace de diminution à 5°, alors qu'elle existait dans la courbe précédente et était très nette dans celle du sel pur.

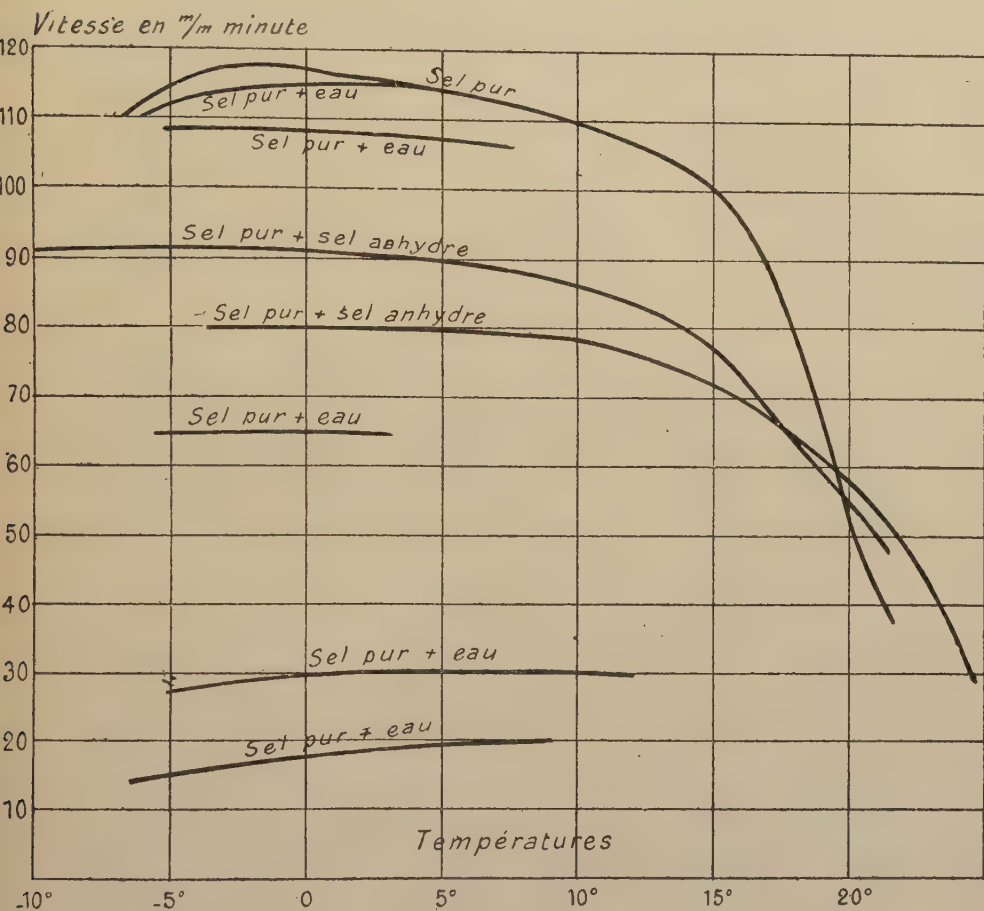


Figure 29.

Enfin nous voyons que quand on ajoute des quantités notables soit d'eau, soit de sel anhydre, la courbe prend la forme classique indiquée par Tammann. Il semble par conséquent que cette forme n'est due qu'à la présence d'impuretés.

A l'appui de ce dire, je citerai deux faits tirés du mémoire de Von Pickardt et que nous avons déjà signalés; d'abord la vitesse de cristallisation de la benzophénone de Tammann était de 55 m/m minute et par suite cette benzophénone était effective-

ment impure, puisque le nombre de Von Pickardt approche de 61 m/m minute; de plus Von Pickardt signale le fait que sa benzophénone qui ne contient plus que de faibles quantités d'impuretés, montre déjà l'existence d'un maximum au lieu du palier horizontal. Il est très probable que si il avait pu opérer sur de la benzophénone absolument pure, il aurait trouvé un maximum plus distinct.

L'existence d'un simple maximum et non d'un palier horizontal nous paraît résulter de toute évidence des idées mêmes de Tammann. Il y a maximum au moment où la chaleur dégagée par la cristallisation en masse de la solution chauffe exactement la couche voisine jusqu'à la température de fusion: après quoi la température de fusion ne pouvant plus être atteinte, il doit y avoir diminution.

Tammann expliquait l'existence de ce palier par des effets dus au volume de la solution cristallisante (diamètre des tubes par exemple). Les courbes montrent bien qu'en effet le palier s'accuse quand le diamètre augmente: mais il semble que ce sont les impuretés de la solution dont l'action est prépondérante, et plus l'impureté est ajoutée en quantité, plus le domaine de la vitesse constante devient considérable.

Cependant il faut noter que quand on ajoute de grandes quantités d'eau (ex. 5 et 6 du tableau III) il se produit dès 0°, et même avant, une lente diminution de la vitesse. C'est qu'ici la quantité de solution qui reste sans cristalliser devient notable vis-à-vis de la quantité d'hydrate qui cristallise; d'où une quantité notable de chaleur absorbée au moment de la cristallisation, produisant une descente de la courbe à des températures relativement élevées. On note toujours ce fait que la descente de la courbe commence toujours d'autant plus tôt que le tube est plus fin. Ainsi dans l'exp. 5 du tableau III quand le tube a un diamètre de 0 m. 9 la vitesse est 30,5 à 1° et de 28,8 à 2°; elle est de 28 à 0° dans un tube 0 m/m 3.

Un dernier renseignement très intéressant nous est fourni par l'étude attentive de la figure 29. On y remarque que les courbes correspondant respectivement au sel pur, et à l'adjonction à ce sel de quantités croissantes de sel anhydre, se croisent, et qu'à 20° l'ordre relatif de grandeur des vitesses est l'inverse de ce qu'il est à 0°, où les vitesses sont maxima. En d'autres termes, *à cette température la vitesse augmente avec la concentration*. Ceci explique comment l'existence d'un maximum dans la courbe

vitesse-concentration avait complètement échappé à Lidbury. N'ayant pas atteint la vitesse maxima, ses mesures se rapportaient à des points pris sur la branche ascendante de cette courbe. Il suffit donc d'admettre que pour le chlorure de calcium ces branches pour diverses concentrations se coupent d'une façon analogue à ce qui a lieu pour l'hyposulfite de soude, pour prévoir le résultat qu'il a obtenu et la fausseté des conclusions qu'il en tire.

Cette étude préliminaire une fois faite, il faudrait donc, pour se mettre à l'abri d'une erreur analogue à celle de Lidbury, déterminer à *chaque concentration la forme de la courbe des vitesses*, et constater que la valeur de la vitesse maxima est indépendante du diamètre des tubes. Une étude ainsi faite nécessiterait des années avant qu'on puisse arriver à avoir un nombre suffisant de valeurs exactes pour déterminer la relation qui lie les vitesses et les concentrations. Nous avons été obligé d'admettre, ce qui est d'ailleurs vérifié par toutes les courbes des fig. 28 et 29 qu'avec des tubes d'un diamètre intérieur compris entre 0,9 et 1,4 environ, qui sont ceux que nous avons employés ; *la valeur et la position du maximum sont sensiblement les mêmes*. Nous ne nous sommes plus alors préoccupés de mesurer le diamètre des tubes, et nous avons seulement fait plusieurs mesures aux environs de 0°, jusqu'à ce que deux mesures consécutives aux températures T_0 et T_1 nous donnent sensiblement le même nombre : si une mesure à la température $\frac{T_0 + T_1}{2}$ donne encore le même nombre on est bien dans la région où la vitesse est constante, et par suite où elle est maxima pour la concentration considérée. C'est ce nombre qui est caractéristique de la vitesse à la concentration étudiée. La courbe vitesse-concentration sera ainsi étudiée point par point.

Il résulte de ce mode opératoire que la détermination de chaque point de la courbe demande une pleine journée d'étude. Si l'on ajoute à cela le temps nécessaire pour le nettoyage des tubes, leur séchage, les pesées, les préparations on comprendra que nos déterminations n'aient pas été plus nombreuses. Nous avons l'intention de les poursuivre, mais d'ores et déjà on peut jeter sur la question un coup d'œil d'ensemble, et ce sera l'objet des lignes suivantes.

Variation de la vitesse maxima avec la concentration.

Il était avant tout nécessaire pour ces expériences, de posséder un sel pur, et de déterminer avec soin sa vitesse maxima de cristallisation, qui constitue donc un maximum maximorum. Cette question a présenté pour moi les plus grandes difficultés. Le sel pur du commerce subissait d'abord une cristallisation troublée, puis on le desséchait sur du papier filtre aussi soigneusement que possible. Mais il était difficile de se débarrasser des dernières traces d'eau mère. Ainsi les expériences 3 à 6 du tableau II nous montrent que les mesures successives faites sur la vitesse donnent les nombres 109, 111,5, 113, 113,3. Le sel perd donc petit à petit de l'eau.

J'ai alors abandonné le sel cristallisé pur pendant huit jours à l'air libre et c'est ainsi que j'ai obtenu des nombres se rapprochant de la valeur moyenne 118 (Exp. 7). Quinze jours plus tard (Exp. 8) cette valeur moyenne se trouve être sensiblement la même. J'en conclus que 118 est bien la vitesse maxima de l'hydrate à 5 *dg* exempt d'eau, et que cet hydrate ne s'altère pas à l'air d'une façon appréciable. Cependant au bout de deux mois, j'ai constaté sur un autre échantillon une diminution considérable de la vitesse, passant de 118 à 109. Ainsi il est très difficile d'abord d'obtenir et ensuite de conserver du sel pur.

J'ai fait quelques essais intéressants pour essayer de vérifier l'hypothèse suivante : je suppose que le sel sur lequel on opère contienne de l'eau. Au moment de la cristallisation, cette eau ou plutôt une solution saturée du sel à la température de l'expérience sera mise en liberté, et probablement par diffusion et convection se répandra dans les couches voisine. De sorte que la cristallisation aura pour effet d'enrichir la liqueur de sel pur, et qu'après une nouvelle fusion la vitesse devra avoir augmenté. Cette augmentation devra cesser quand on aura atteint la vitesse maxima, et la valeur limite trouvée sera la valeur même de cette vitesse.

Les nombres fournis par les expériences 8 et 9 (II) paraissent très conformes à cette manière de voir.

Malheureusement les mesures de la vitesse maxima sont loin d'être concordantes, et il suffit pour le comprendre de jeter un coup d'œil sur la courbe qui relie les vitesses et les concentrations (fig. 30). Au voisinage de la concentration du sel cristal-

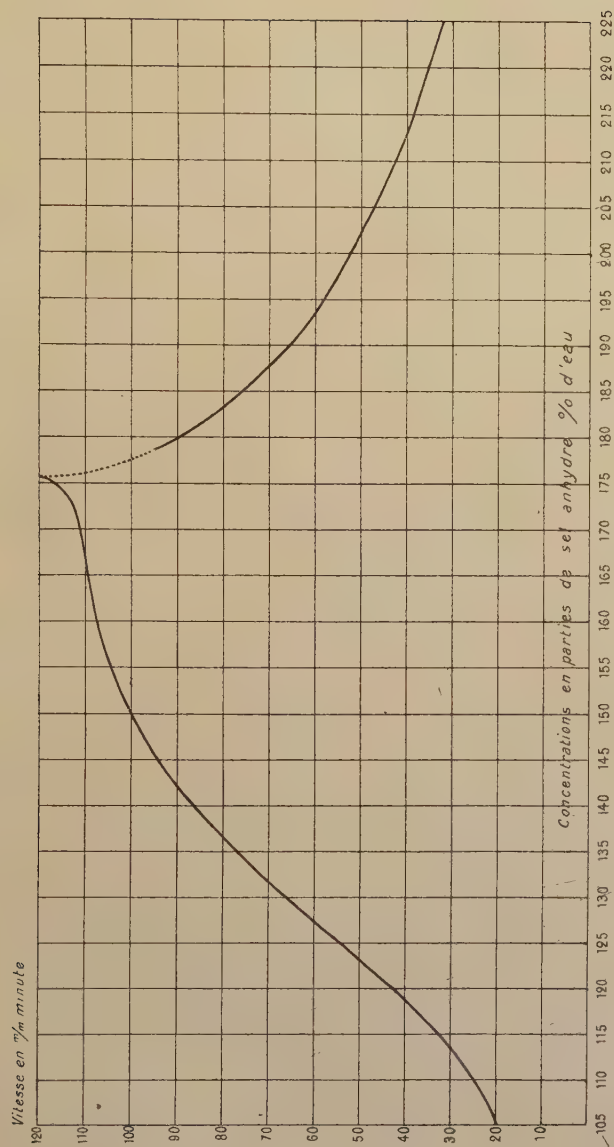


Figure 30.

lisé, la courbe présente des branches ascendantes très marquées : il s'ensuit que les moindres variations de concentration se traduisent dans cette région par des variations considérables de la vitesse, pouvant atteindre plusieurs unités. Or, il est impossible que la série de tubes soit remplie d'une solution parfaitement homogène, puisque l'agitation cesse au moment du remplissage : de là ces erreurs considérables et qu'il est impossible d'éviter avec le dispositif adopté. Ainsi la précision avec laquelle on connaît la vitesse maxima *maximorum* est déjà, par ce fait seul, bien inférieure à celle qu'on peut obtenir sur les vitesses maxima aux autres concentrations. Remarquons en passant que cette forme de la courbe au voisinage de l'ordonnée maxima se rapproche tout à fait de celle obtenue par Lidbury pour l'acide sulfurique (chap. I). Sous ce rapport on peut assimiler très nettement l'hydrate salin à l'hydrate sulfurique.

Mais ce n'est pas là la seule cause d'erreur, et nous allons voir dans un instant que les substances étrangères ont un effet considérable sur la vitesse pour la diminuer. Or, il est évident que l'hyposulfite préparé par nous, sans aucune précaution chimique spéciale, n'est pas rigoureusement pur. De ce chef une nouvelle erreur qu'il m'est impossible d'évaluer. Ce que je puis dire cependant c'est que l'on peut faire subir à l'hyposulfite de nombreuses cristallisations, sans altérer sa vitesse maxima. L'impureté, s'il y en a, ne peut donc être enlevée par cristallisations dans l'eau. La préparation d'un hyposulfite bien pur, outre qu'elle serait longue et difficile, serait peut être rendue illusoire par sa facile altérabilité que nous avons déjà signalée et qui est bien le plus sérieux inconvénient qu'il y ait au choix de ce sel, par ailleurs si approprié aux nécessités de cette étude.

Quoiqu'il en soit et en attendant mieux, j'ai adopté pour valeur de la vitesse maxima du sel pur le nombre 118 m/m minute.

Les expériences que j'ai faites à partir de ce sel pur ont pleinement confirmé, dans leurs lignes générales, les résultats obtenus au chapitre II. La courbe est absolument dissymétrique par rapport à l'ordonnée maximum, et il y a lieu d'étudier à part chacune de ses parties. Commençons par celle *qui a trait aux concentrations supérieures à celle du sel cristallisé*.

J'ai déjà dit que dans ce cas les résultats obtenus au chapitre II devaient subir des corrections. D'abord la vitesse maxima considérée était de 112 m/m. De plus, le sel employé étant impur, la concentration calculée d'après les pesées correspond à

la somme de deux concentrations, l'une qui est celle due au sel anhydre supposé pur ajouté, et l'autre à l'impureté contenue dans le sel employé. Les nombres du chapitre II ont été calculés par la formule

$$\Delta V = K \sqrt{c}$$

Or, le sel étant impur, on a, si $c = c' + x$, c' étant la concentration du sel pur, et x celle de l'impureté

$$\Delta V = K \sqrt{c' + x}$$

Il en résulte que pour avoir la valeur réelle de la constante, il faudrait pouvoir déterminer x , et de plus connaître quelles sont les quantités d'impureté et de sel anhydre pur qui produisent le même abaissement. Or, nous verrons dans un instant que toutes les autres substances produisent un abaissement notablement plus considérable que l'hyposulfite de soude. Par suite, si l'on remplaçait l'impureté x par de l'hyposulfite anhydre pur, on aurait un abaissement plus faible que celui que nous avons obtenu. Les valeurs de k obtenues au chapitre II seront donc trop fortes. Remarquons de plus que la différence entre les valeurs exactes et les valeurs obtenues de k iront en diminuant : en effet, l'impureté x étant la quantité contenue dans le poids pesé de sel anhydre impur varie assez peu, au grand maximum du simple au double, quand c varie de 0 à 18. Il s'ensuit que l'influence de x , ira très nettement en diminuant.

Pour faire une correction plus complète, il faudrait posséder beaucoup plus de renseignements que nous n'en avons, et il est préférable de montrer par expérience qu'en opérant sur du sel plus pur on peut diminuer les valeurs de k pour une même concentration, et spécialement, comme nous venons de le voir, pour de faibles concentrations.

Reprenons donc les calculs faits au chapitre II en prenant comme valeur maxima de la vitesse celle du sel pur, 118 m/m minute. Nous envisageons ici la concentration moléculaire c_1 dans 100 p. de la dissolution donnée par la formule

$$c_1 = \frac{100 c}{m (100 + c)}$$

où m est le poids moléculaire de l'hyposulfite de soude anhydre, et c la concentration de cet hyposulfite dans 100 p. de sel cristallisé. On a alors :

c	c_1	$\sqrt{c_1}$	ΔV	$K = \frac{\Delta V}{\sqrt{c_1}}$
0,58	0,367	0,606	27	44,6
1,20	0,753	0,868	32,5	37,5
1,92	1,2	1,09	35,8	32,7
2,62	1,62	1,27	40,1	31,4
4,35	2,64	1,62	48,1	29,5
7,90	4,63	2,15	62,2	28,9
11,12	6,39	2,53	72,4	28,5
17,82	9,57	3,09	85,6	27,7

On voit que conformément à ce que nous venons de dire sur l'influence de l'impureté, k diminue très rapidement d'abord, puis beaucoup plus lentement.

Voici maintenant les expériences faites en ajoutant au sel hydraté pur du sel anhydre aussi pur que possible (Exp. 1 et 2 du tableau IV)

c	c_1	$\sqrt{c_1}$	ΔV	K
1,07	0,67	0,82	26,8	31
2,68	1,65	1,28	38,2	29,7

On voit très nettement l'amélioration apportée, très accusée dans le premier cas et diminuant ensuite. Il ne paraît donc pas téméraire de penser que si l'on pouvait opérer sur des corps parfaitement purs, on obtiendrait une véritable constance du coefficient k . Il est bien entendu cependant, comme l'a indiqué Von Pickardt, que forcément k doit diminuer pour les fortes concentrations. D'ailleurs, quand la vitesse de cristallisation devient trop petite, la notion même de vitesse maxima n'a plus aucun sens.

Remarquons qu'il y a un autre sujet d'erreur pour les faibles valeurs de la concentration. Il provient de ce que la vitesse maxima, nous l'avons vu, ne peut être déterminée avec une très grande précision : et alors si ΔV est petit, l'erreur sur la vitesse maxima devient une erreur relative notable sur ΔV et par suite sur k : cette erreur, de même que la précédente, sera d'autant plus importante que ΔV sera plus petit. Il est vrai que la vitesse maxima ne peut qu'être augmentée, autrement dit la vitesse 118 m/m minute est un minimum : et si la vitesse maxima augmentait, les erreurs sur K augmenteraient égale-

ment, et par suite on s'écarterait de la loi de la racine carrée au lieu de s'en rapprocher.

J'ai fait plusieurs essais pour déterminer des points de la courbe très peu au-delà de l'ordonnée maxima. Mais j'ai trouvé des nombres très variables. Il est, en effet, très difficile d'avoir un sel cristallisé rigoureusement pur : ou bien il contient encore quelques traces d'eau qui diminuent l'action de l'hyposulfite anhydre ajouté, ou bien il a perdu cette eau par un séjour prolongé à l'air, et alors il a subi un commencement de décomposition.

Théoriquement, on devrait pouvoir calculer l'influence qu'exerce l'impureté que contient le sel employé comme solvant et par suite, par des corrections appropriées, donner la vraie valeur du coefficient k et montrer qu'elle est ou non constante. Mais ces calculs demandent qu'on connaisse : d'abord la nature de l'impureté ou des impuretés du sel hydraté employé ; car nous verrons plus loin que toutes les substances n'abaissent pas de la même façon la vitesse : puis il faut savoir, quand il existe deux impuretés de concentration x et y , d'abord si la loi de la racine carrée s'applique au moins approximativement à leur action indépendante et ensuite si l'abaissement résultant est donné par une formule telle que

$$\Delta V = \sqrt{ax + by}$$

ou par

$$\Delta V = a\sqrt{x} + b\sqrt{y}.$$

Von Pickardt pour la benzophénone, déclare que c'est la première loi qui est exacte : mais il n'est pas certain qu'il en soit de même dans le cas présent.

Cependant, pour montrer combien l'hypothèse de la présence d'une impureté explique facilement la diminution du coefficient k , faisons un calcul approché. Supposons que la dissolution contienne une impureté de concentration *moléculaire* a et que la loi soit dans ce cas

$$\Delta V = K\sqrt{c + a}.$$

Quand c sera suffisamment grand, on pourra négliger a ; par suite k doit avoir une valeur approchée de 28 (tableau de la page 103). Pour $c = 0$ on en conclut

$$\Delta V = 28\sqrt{a}$$

soit $a = 0,49$ o/o

$$\Delta V = 28 \times 0,7 = 19,6$$

et par suite la valeur maxima de la vitesse devrait être

$$118 - 19,6 = 98,4.$$

On m'objectera tout de suite que nous avons trouvé 112 pour vitesse maxima; dans ce cas l'explication en est simple : la moindre trace d'eau en effet dissout abondamment l'impureté, en grande partie composée évidemment de sulfate anhydre très soluble à froid : dès lors la vitesse n'est que faiblement diminuée, pour une concentration un peu inférieure à 175,7 (Nous avons trouvé 112 pour la concentration 175,1) car l'impureté dissoute n'agit pas ou presque pas comme nous le verrons plus loin.

Si alors, on calcule à nouveau les valeurs de k en posant

$$\Delta V = K\sqrt{c_1 + 0,49} \text{ et } c'_1 = c_1 + 0,49, \text{ on a :}$$

c'_1	$\sqrt{c'_1}$	$K = \frac{\Delta V}{\sqrt{c'_1}}$	$K_1 = \frac{\Delta V}{\sqrt{c_1}}$
—	—	—	—
0,857	0,933	28,9	44,6
1,243	1,115	29,1	37,5
1,69	1,3	27,5	32,7
2,11	1,42	28,2	31,4
3,13	1,77	27,2	29,5
5,12	2,26	27,6	28,9
6,88	2,62	27,6	28,5

On voit donc qu'il suffit d'admettre une concentration moléculaire de l'impureté de 1/2 o/o pour expliquer les anomalies considérables présentées par les résultats expérimentaux. Nous verrons de plus que l'effet moléculaire du sulfate, est près du double de celui de l'hyposulfite : l'effet perturbateur est donc produit par 1/4 o/o environ d'impureté, si c'est du sulfate.

Si l'on fait un calcul analogue pour le cas où on est parti d'un sel hydraté plus pur, on voit qu'avec une concentration de 1/8 o/o environ (concentration moléculaire $a = 0,25$) les valeurs calculées de k seront 27,9 et 27,7 au lieu de 31 et 29,7.

En définitive, on voit qu'une concentration très faible a une influence considérable, et qu'on peut expliquer ainsi la diminution régulière du coefficient k quand la concentration augmente. Nous admettons donc l'exactitude de la loi de la diminution proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'impureté dans 100 parties du mélange impureté et dissolvant pur.

Diminution de la vitesse par adjonction d'eau.

La courbe qui relie les vitesses et les concentrations pour des concentrations inférieures à celle du sel cristallisé a une toute autre allure que la précédente. Nous avons de ce côté fait plusieurs déterminations pour rectifier la courbe obtenue au chapitre II ; et avons poussé les mesures jusqu'à de très faibles valeurs de la vitesse (fig. 30).

La courbe se divise en trois parties : une première de très faible étendue, accuse une diminution brusque de la vitesse quand on ajoute de l'eau, et ici la forme de la courbe est à peu près celle qu'on obtiendrait en appliquant avec un coefficient convenable la loi de Von Pickardt, autant qu'on peut en juger dans un si petit espace. Puis, comme si les effets de dissolution entraient en jeu, l'allure de la courbe se modifie : elle devient presque parallèle à l'axe des concentrations, puis redescend brusquement et s'infléchit de nouveau : la transition entre les deux domaines se fait par un point d'inflexion, et la vitesse diminue moins rapidement. Notons d'ailleurs, que, par définition, la vitesse de cristallisation doit être nulle dans une solution saturée à la température où l'on détermine la vitesse maxima.

Etant donné cette forme de la courbe, inutile de rechercher une relation quelconque entre les vitesses et les concentrations. Il est de toute évidence que des causes secondaires multiples, et jouant successivement le rôle prépondérant, déterminent cette forme compliquée. Ce n'est que par des études poursuivies sur nombre de sels, parallèlement à des détermination de solubilité et de chaleur de cristallisation, qu'il nous semble qu'on pourra arriver à quelque explication satisfaisante. Nous sommes obligés de nous contenter de donner ici la sèche énumération des résultats expérimentaux.

Les points obtenus ne mettent pas en évidence l'existence de l'anomalie pour la concentration 160 que nous avons signalée au chapitre II. Nous constatons également que l'influence de l'impureté du sel employé dans les expériences de ce chapitre, très accusée pour les grandes vitesses et par suite les faibles concentrations en eau dans le sel cristallisé, diminue jusqu'à devenir presque nulle pour les fortes concentrations.

Application des résultats précédents à des mesures de solubilité.

La détermination précise de cette courbe de diminution de vitesse par adjonction d'eau peut avoir de l'intérêt en ce sens qu'elle fournit un moyen de déterminer facilement les grandes concentrations, en remplaçant des pesées délicates et de longues dessications par une mesure de la vitesse à une température voisine de 5° (qui n'a pas besoin d'être déterminée avec précision). Cette méthode peut être appliquée avec fruit pour étudier la solubilité des divers hydrates de l'hyposulfite de soude.

Nous avons vu en effet que dans les solutions cristallisent quelquefois d'autres sels que le sel normal. En particulier, le dihydrate, qui a souvent gêné mes mesures. On pourrait étudier la vitesse de cristallisation de ce sel, s'il était possible d'obtenir des solutions assez concentrées. En tous cas, dans les solutions étendues (par rapport à la composition du dihydrate) sur lesquelles j'opérais, la vitesse de cristallisation de ce sel, mesurée une fois, était de 0,6 m/m minute à 15° . Cette vitesse augmente quand la température s'élève, et diminue quand elle s'abaisse. On est donc ici sur la branche descendante de la courbe des vitesses, ce qui n'est pas étonnant d'après ce que nous avons dit plus haut, la solution étant extrêmement loin de posséder une composition voisine de celle qui correspond au dihydrate.

Dans plusieurs de nos expériences il est arrivé de mesurer la vitesse de propagation de la cristallisation de l'hydrate normal dans des régions du tube à expérience qui contenaient des cristaux du dihydrate. Trois mesures faites sur des solutions de concentrations initiales différentes m'ont donné les nombres relativement voisins à 0° , de 28, 33, 36 m/m minute. C'est qu'en effet, le dihydrate s'étant déposé, la solution qui le baigne est la solution saturée de cet hydrate à 0° ; donc, quelle que soit la concentration initiale de la solution, la concentration du liquide qui baigne les cristaux et par suite la valeur de la vitesse doivent être les mêmes. On peut même tirer de ces nombres, comme nous le disions plus haut, une mesure de la solubilité du dihydrate à 0° . Admettons en effet que le dépôt de dihydrate ait été bien complet pour la plus petite valeur de la vitesse. D'après la figure 30 cette valeur 28 correspond à une concentration de 112,5. La solubilité du dihydrate n'a malheureusement été étudiée par Young et Burke que jusqu'à 20° . En prolongeant leur courbe

(figure 27), on arrive à une solubilité à 0° de 107 environ, en accord très suffisant avec le nombre que j'ai obtenu.

J'ai fait une autre détermination de solubilité analogue, au moment où j'ai obtenu l'hydrate signalé plus haut, pour lequel j'ai donné la formule approchée $S^2O^3Na^2, 3,5H^2O$. Dans l'eau mère de ce cristal j'ai prélevé un échantillon à l'aide de mon tube muni d'une poire et d'un robinet. L'expérience a été ainsi recommencée deux fois, et portait sur toute la longueur du tube ; par suite la précision est beaucoup plus considérable que dans le cas précédent, où on ne mesurait la vitesse que sur quelques centimètres. On a obtenu le nombre 108 m/m minute, qui correspond à peu près à la concentration 162. Or, il suffit de se reporter à la figure 27 pour voir que si on prolonge la droite des solubilités au-dessous de 63°, c'est en un point voisin de 164 o/o qu'elle coupe l'ordonnée 0°. Il en résulterait que l'hydrate que j'ai ainsi obtenu serait celui qui résulte de la décomposition du dihydrate au dessus de 63°. On comprend l'intérêt qu'une méthode d'examen aussi simple peut présenter dans l'étude complexe des hydrates cristallins.

Influence de diverses impuretés

J'ai fait quelques expériences relatives à la diminution de vitesse par adjonction de diverses impuretés. Ces expériences sont résumées dans le tableau IV :

On y voit d'abord que le domaine des vitesses maxima constante existe toujours. Ensuite la question se pose de savoir si la loi de la racine carrée est encore applicable. Pour cela, cherchons à la vérifier avec les expériences faites sur l'acétate de soude ; qui sont au nombre de quatre : deux d'entre elles (exp. 4 et 5) ont été faites en partant d'un hyposulfite hydraté qui n'était pas complètement sec. Ce sont celles que j'ai marquées d'une croix. Voici alors les résultats. On a toujours :

$$c_1 = \frac{100\ c}{m\ (100 + c)}$$

c_1 étant par suite la concentration moléculaire dans 100 p. de dissolution, m le poids moléculaire de l'acétate de soude anhydre, c la concentration en acétate anhydre o/o d'hyposulfite hydraté.

c	c_1	$\sqrt{c_1}$	ΔV	$K = \frac{\Delta V}{\sqrt{c_1}}$
$\times 0,3$	0,36	0,6	27	45
0,382	0,464	0,68	40,6	59,6
1,387	1,67	1,29	69	53,4
$\times 1,96$	2,35	1,53	79,2	51,9

Le profond désaccord entre les deux premiers nombres montre les difficultés de l'expérience à ces faibles concentrations.

Le sel contenant encore un peu d'eau, cette eau dissout un peu de l'acétate anhydre ajouté, et la dissolution obtenue ne joue évidemment pas le même rôle que la partie de cet acétate non dissoute : par suite, la concentration c calculée est trop grande, et le nombre k trop petit. La quatrième mesure a bien été faite avec le même sel, mais l'erreur relative due à la présence de l'eau est naturellement beaucoup plus faible. Aussi en nous en tenant aux trois derniers nombres on voit que la valeur de k est constante au même titre que dans l'expérience sur l'hyposulfite. Ici aussi d'ailleurs on constate la même diminution de la constante k qu'on peut toujours expliquer de la même manière. Il nous paraît donc que la loi de la racine carrée, avec les mêmes restrictions, s'applique quand au lieu d'hyposulfite anhydre, on ajoute de l'acétate anhydre.

Je me suis alors proposé, admettant la généralité de cette loi quelle que soit l'impureté ajoutée, de rechercher les valeurs que l'on obtient pour k quand on fait varier la nature de l'impureté, c'est-à-dire la valeur de l'abaissement moléculaire de la vitesse de cristallisation.

Nous avons vu que Von Pickardt avait trouvé un abaissement moléculaire généralement constant, sauf quelques exceptions, et encore, quand les exceptions avaient lieu, on obtenait des valeurs *trop faibles* pour l'abaissement moléculaire : une seule fois l'abaissement trouvé fut trop grand (25 au lieu de 18).

Les abaisssements trouvés dans notre étude sont *au contraire toujours beaucoup trop grands* ; aucun autre des corps étudiés ne nous a donné un abaissement analogue à celui obtenu avec l'hyposulfite anhydre. Il est vrai que nous n'avons fait que très peu de recherches sur ce sujet, et les avons abandonnées quand nous nous sommes aperçus que là aussi, le phénomène était complexe et que les résultats ne pouvaient pas s'énoncer simplement.

Voici les nombres obtenus qui peuvent se grouper en deux

valeurs moyennes, un abaissement moléculaire voisin de 50, et un autre voisin de 100.

Corps employé	Poids moléculaire	k. environ
Hyposulf. soude	158	29
Acétate soude	82	52
Chlorure sodium	58,5	46
Borax	202	94
Sucre	342	100

L'expérience sur le chlorure de sodium a été faite sur un sel légèrement hydraté, et par suite la valeur de k est certainement un peu faible.

Il est manifeste que toute conclusion après deux ou trois essais seulement serait hors de propos. Remarquons seulement la valeur considérable de k pour le borax et le sucre. Ainsi, pour le borax la concentration de sel ajouté était de 0,9 o/o et l'abaissement a été de 64,4. C'est cette sensibilité qui m'a fait renoncer à cette étude ; il faut de toute nécessité que la pureté du sel sur lequel on opère soit aussi grande que possible, et la détermination de la concentration aussi précise que possible : je ne crois pas qu'avec les moyens dont je disposais, cette étude puisse être fructueusement entreprise.

On a coutume quand il y a des divergences dans les valeurs obtenues pour l'abaissement moléculaire d'appeler à son secours la dissociation en ions. Ici d'ailleurs la théorie interdit une telle explication. D'abord le sucre n'est pas ionisable, et ensuite la décomposition en ions des sels ajoutés ne peut être que très faible, puisqu'ils contiennent tous l'ion sodium, et que la concentration en ions sodium dans la solution est déjà considérable. D'ailleurs Löwenherz a fait des mesures cryoscopiques sur l'abaissement moléculaire du point de fusion (ou plutôt du point de transformation) du sulfate de soude par addition soit d'autres sels de soude, soit de non électrolytes tels que le glucose et l'urée. Il a trouvé que l'abaissement moléculaire est le même dans les deux cas, conformément à la théorie des ions.

Il s'ensuit donc qu'ici le phénomène est tout différent.

On a :

$$K = \frac{\Delta V}{\sqrt{c_1}} = \Delta V \sqrt{\frac{m(100 + c)}{100 c}}$$

On voit donc que pour expliquer les variations de k , il faudrait

admettre dans le cas par exemple du sucre, que le poids moléculaire du corps qui agit en solution *est dix fois plus petit que le poids moléculaire tel qu'il résulte* par exemple de la cryoscopie. Alors on aurait une constante

$$K' = \frac{K}{\sqrt{10}} = \frac{100}{\sqrt{10}} = 31,6$$

sensiblement égale à la constante pour l'hyposulfite de soude ou inversement ce qui est plus logique prendre pour la valeur *normale* de k le nombre 100 et admettre pour l'hyposulfite anhydre en solution dans l'hyposulfite cristallisé un poids moléculaire $[S^2O^3Na^2]^{10}$.

Faut-il plutôt chercher une explication dans l'existence des hydrates en solution concentrée, susceptibles de se modifier suivant la substance ajoutée : on sait que les travaux de *Jones* (1) sur la conductibilité conduisent en effet à des hypothèses de cet ordre ? Seules des études longues et approfondies pourront répondre à cette question et jeter peut-être un jour nouveau sur la nature des liaisons entre le sel anhydre et l'eau de cristallisation.

À ce sujet, il convient de faire remarquer que d'après Van t'Hoff, toute manière *réversible* de séparer un corps dissous d'un solvant donne une mesure du poids moléculaire. Il faut donc que les mesures soient faites *statiquement*. Or ici nous opérons d'une manière dynamique, et ne pouvons pas affirmer qu'il y ait, dans l'acte de la cristallisation ainsi envisagé, séparation effective de dissolvant et du corps dissous. D'une façon générale, tout ce qui a trait à la dynamique des réactions et aux transformations irréversibles est à peu près inconnu, et c'est même pour cela que les phénomènes décrits dans les pages précédentes sont aussi intéressants à étudier expérimentalement que difficiles à expliquer par une théorie.

Avant de clore cette étude, signalons simplement les expériences 8 et 9 du tableau IV. Elles ont été faites pour essayer de voir de quelle nature était l'erreur qui provenait du fait que l'hyposulfite qui servait de solvant contenait un peu d'eau. Pour cela j'y ai ajouté un sel hydraté, acétate ou sulfate, ce qui revenait à y ajouter un mélange d'acétate ou sulfate anhydre et d'eau en quantité connue : on est alors naturellement porté à supposer

(1) *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, t. 49, p. 385 (1904).

que, à la température où l'on obtient la vitesse maxima, l'eau contenue dans le sel SO^4Na^2 , $10\text{H}^2\text{O}$ a dissous une partie du sulfate anhydre et que par suite agit seul le reste de ce sel. Voyons ce qu'on obtient avec cette hypothèse comme valeur de l'abaissement moléculaire.

La solubilité de l'acétate anhydre à 0° est inconnue, à 9° elle est de 40 o/o, à 13° de 43,4. Admettons que la courbe soit d'une droite dans cette région, à 0° la solubilité sera de 32 o/o environ. La concentration en sel cristallisé étant 1,135, en sel anhydre elle sera $1,135 \times \frac{150}{250}$ et la quantité d'eau $1,135 \times \frac{100}{250}$, la quantité de sel anhydre dissoute sera donc $1,135 \frac{32}{250}$ et celle qui agit de $1,135 \frac{128}{250} = 0,581$.

Donc $c = 0,581$.

Pour le sulfate de soude anhydre, la solubilité à 0° est aussi inconnue. Admettons 60 o/o ce qui correspond à peu près au prolongement rectiligne de la courbe de solubilité étudiée par Löwel jusqu'à 18° . Alors un raisonnement analogue nous donne, la concentration étant 0,855 en sel cristallisé :

$$c = 0,855 \frac{19}{179} = 0,09$$

On a donc pour ces deux sels le tableau suivant :

	$\frac{c}{}$	$\frac{c_1}{}$	$\frac{\sqrt{c_1}}{}$	$\frac{\Delta V}{}$	$\frac{k}{}$
Acétate	0,581	0,706	0,84	48,6	57,9
Sulfate	0,09	0,0634	0,251	11	44

On voit qu'on obtient ainsi pour l'acétate un nombre qui vient bien à sa place dans la série des nombres obtenus pour l'acétate de soude (page 111) et pour le sulfate de soude un nombre qui, à cause du peu de précision des données expérimentales, peut être considéré comme se rapprochant bien de 50. En tous cas, on voit que l'hypothèse suggérée plus haut donne une bonne explication du nombre *très faible* obtenu pour l'abaissement, dans le cas du sulfate, explication basée tant sur la richesse en eau du sulfate hydraté que sur la solubilité considérable du sulfate anhydre à 0° . Il convient d'ailleurs de remarquer que dans ce cas, la solution de sulfate anhydre doit produire de son côté un abaissement dont nous n'avons pas tenu compte, tout comme l'eau le produit sur le sel pur. La valeur de k serait ainsi encore augmentée.

La cristallisation spontanée.

J'ai déjà dit que la cristallisation spontanée commençait en général à -20° et devenait considérable à -30° . Le sel qui cristallise ainsi n'est certainement pas l'hydrate ordinaire : il en diffère par son aspect plus opaque et sa vitesse de cristallisation plus faible. D'après les résultats de Young et Mitchell, ce serait la forme γ du pentahydrate.

Je n'ai fait aucune mesure du pouvoir de cristallisation spontanée : mais j'ai pu réaliser à ce propos l'expérience type de Tammann sur le bétol.

L'hyposulfite de soude hydraté est fondu, puis porté quelques secondes à l'ébullition sous du toluène, pour empêcher toute évaporation et par suite formation de germes par refroidissement. Cette solution est ensuite refroidie à -10° et se conserve sans difficulté à cette température. Au bout de quelques minutes, on la plonge brusquement dans un bain acétone-neige carbonique. Si le verre qui contient la solution est mince, le refroidissement est très rapide et on constate que la solution ne cristallise pas. Elle est à cette température de -70° , presque solide, en masse bien transparente.

Si alors on la laisse petit à petit revenir à la température ordinaire, on voit, à un certain moment, quelques germes cristallins apparaître dans la masse, lesquels l'envahissent rapidement. On arrive donc à ce résultat paradoxal *d'un liquide visqueux qui cristallise quand on le chauffe*. L'explication en est facile. On a pu traverser assez vite le domaine de cristallisation spontanée, et à des températures où la vitesse de cristallisation était assez lente pour que les germes cristallins formés ne soient pas devenus visibles. Puis à -70° il n'y a ni cristallisation spontanée, ni propagation de la cristallisation. Mais en laissant de nouveau la température s'élever, le liquide contenant des germes cristallins arrivera à des températures où la vitesse de cristallisation n'est plus nulle et il cristallisera.

On voit, en résumé, que sur l'hyposulfite de soude fondu on peut répéter *toutes les expériences faites par Tammann* et qu'elles s'interprètent toutes de la même façon.

Il y a cependant des différences, et en premier lieu sur la forme de la courbe des vitesses quand il s'agit du sel pur. Nous avons dit que la forme de courbe obtenue par Tammann nous parais-

sait caractériser uniquement des corps impurs, ce qui constitue d'ailleurs le cas de beaucoup le plus général et le plus fréquent.

Les modifications de la vitesse maxima avec la concentration nous ont aussi induits à penser que dans de certaines limites la loi donnée par Von Pickardt s'appliquait à l'adjonction d'une impureté dans l'hyposulfite cristallisé. Tout se passe comme si le sel hydraté pur était un composé bien défini, quand on envisage l'influence des impuretés sur sa cristallisation.

L'eau cependant fait exception, et ce n'est que pour de très faibles concentrations qu'elle paraît agir comme toute autre impureté.

Enfin, nous n'avons pu arriver à aucune conclusion sur la deuxième loi de Von Pickardt relative à l'abaissement moléculaire, et de ce côté la question doit être entièrement reprise.

Nous allons maintenant rapporter les expériences que nous avons faites sur quelques autres sels, qui, quoique beaucoup moins complètes, apporteront chacune un élément de confirmation à l'exactitude de quelqu'un des résultats de ce chapitre.

Azotate de lithium

L'azotate de lithium cristallise le plus communément avec 3 molécules d'eau. Cet hydrate fond à $29^{\circ},88$. La solubilité du sel anhydre est de 195 o/o à 71° , alors que la concentration qui correspond à l'hydrate est de 127,7 o/o. Il n'y aura donc pas de difficulté à préparer des solutions très concentrées.

Je prépare alors le sel anhydre en desséchant pendant trois jours à 170° , le sel pur du commerce. Une solution de concentration 124,5 o/o me donne une vitesse de 548 m/m minutes à 6° . La cristallisation spontanée existe à 4° et devient considérable à 0° .

Malgré cela, je fais une série de mesures que je m'efforce de pousser aussi loin que possible. Ces mesures sont résumées dans le tableau ci-contre (tableau V). Les concentrations ont été déterminées en général (sauf dans la première expérience) en pesant d'une part le sel anhydre, d'autre part, l'eau ajoutée. Elles sont donc exprimées en parties de sel anhydre pour 100 parties d'eau.

Les mesures ont été faites sur la longueur totale du tube en U, déterminée d'après les expériences précédentes. En effet, étant

donné la valeur considérable de la vitesse, les pointes sont très difficiles à faire exactement : d'ailleurs, on n'aurait presque pas le temps de déplacer la lunette d'observation. La mesure, malgré cette précaution, ne peut être faite qu'à environ $1/200$ près.

TABLEAU V

Azotate de Lithium

Expérience 1.

Sel à 3 aq. desséché jusqu'à commencement d'efflorescence.

T =	8	5	3,5	2	0	4
V =	468	507	534	543	—	(750)
D =	0,3	0,3	0,8	0,3		

Fusions successives de deux tubes de 0,3 m/m.

T =	2	0	—2	—4	1	—1	—5
V =	548	556	561	—	542	559	572
	1 ^{er} tube				2 ^e tube		

Les expériences suivantes ont été faites en partant du sel anhydre obtenu en desséchant le sel hydraté du commerce à 150° .

Le diamètre des tubes variait entre 0,5 et 0,8 m/m.

Expérience 2. — C = 120,8

T =	23,3	18	14	10,8	8	5,8	4
V =	77,2	396	449	550	538	561	(742)

Expérience 3. — C = 130

T =	17,5	15	12	9	6	4
V =	315	401	454	461	473	—

Expérience 4. — C = 131,9

T =	20	17	13	11	9	7	5
V =	191	311	393	425	422	436	—

Expérience 5. — C = 135,1

T =	25	20	15	8	5
V =	28	195	333	377	376

Expérience 6. — C = 140,2

T =	23	18	14	10,8	8	5,5
V =	75	233	329	339	342	—

Expérience 7. — C = 149,9

T =	23,9	19	15	11,8	9	5
V =	41	140	222	250	254	254

Les lettres ont la même signification que dans les tableaux précédents.

Note. Le signe — indique que la mesure n'a pu être faite par suite de la cristallisation spontanée.

On constate d'abord que ce n'est que pour de très grosses concentrations que la cristallisation spontanée permet d'arriver à la valeur constante de la vitesse. Pour les concentrations inférieures à celle du sel cristallisé, on est encore loin de la vitesse maxima quand apparaît la cristallisation spontanée.

On peut remarquer d'ailleurs, que dans les limites de concentration entre lesquelles j'ai opéré (120 à 150 o/o), la température où commence la cristallisation spontanée ne change pas, et est comprise entre 4° et 5°. Une seule fois, j'ai eu cristallisation spontanée à 7°.

Il m'était donc difficile d'avoir la valeur de la vitesse de cristallisation du sel pur. D'abord, le sel hydraté pur est très difficile à obtenir, exempt d'eau. Ainsi, l'expérience I se rapporte à un sel cristallisé desséché dans le vide sec jusqu'à ce qu'on commence à remarquer des traces d'efflorescence aux angles des cristaux. Or, la mesure faite sur ce sel donne une vitesse inférieure à celle qu'on obtient pour une concentration de 120,8 (exp. 2). Le sel employé contenait donc beaucoup d'eau. Comme il est déliquescent à l'air, on ne pouvait songer à se servir pour le dessécher du mode opératoire suivi pour l'hyposulfite de soude.

J'ai alors essayé d'utiliser le système des cristallisations successives, qui réussit ici d'autant mieux qu'à chaque nouvelle cristallisation, la cristallisation spontanée devient plus difficile, de sorte qu'à chaque fois on peut faire la mesure à une température plus basse. Jaffé (1), nous l'avons vu, a déjà signalé cet abaisse-

1. *Loc. cit.*

Leenhardt

ment de la température de cristallisation spontanée avec le nombre de fusions. Cet abaissement est ici considérable, et l'effet simultané de l'abaissement de température et de l'enrichissement de la solution en sel pur après chaque cristallisation est d'augmenter chaque fois la vitesse. Je n'ai pas pu faire un nombre d'opérations suffisant pour arriver à la valeur limite de cette vitesse maxima.

En adoptant le nombre 580 m/m minute, je crois avoir un nombre assez rapproché, mais je ne puis pas connaître exactement de combien ce nombre diffère de la vitesse vraie de la cristallisation du sel pur. Les calculs basés sur ce nombre sont donc toujours sujets à révision.

Ces calculs ont trait à la vérification de la loi de la racine carrée, qui se fera comme nous l'avons vu pour l'hyposulfite de soude. Si c est la concentration en sel anhydre o/o de sel cristallisé, la concentration c_1 dans 100 p. de la dissolution sera donnée par la formule.

$$c_1 = \frac{100 \ c}{100 + c}$$

D'autre part, si C est la concentration en sel anhydre o/o telle que nous l'avons déjà mesurée on a

$$c = \frac{C - 127.7}{2.277}$$

Alors, si la vitesse maxima est 580 m/m minute, voici le tableau qu'on peut dresser :

C	c	c_1	$\sqrt{c_1}$	V	ΔV	k
130	1,01	1,	1,	473	107	107
131,9	1,84	1,81	1,345	426	154	114
145,1	3,25	3,15	1,774	376	204	115
140,2	5,48	5,09	2,26	342	238	105
149,9	9,74	8,87	2,97	254	326	109

On voit que cette fois k ne présente aucune diminution régulière, et que par suite la loi de Von Pickardt peut être considérée comme assez exactement vérifiée. Cela tient-il à ce que nous opérons sur un sel plus pur ? C'est possible et même probable, l'azotate de lithium n'étant pas susceptible de s'oxyder à l'air comme l'hyposulfite. Cependant il faut remarquer que la valeur admise pour la vitesse étant un minimum, si on augmente cette vitesse, on retrouvera la même diminution de k .

En tout cas, la loi de proportionnalité de l'abaissement à la racine carrée de la concentration n'est sûrement pas spéciale à l'hyposulfite de soude, et on peut donc en conclure que c'est une loi très générale, puisqu'elle se vérifie aussi bien sur des sels hydratés que sur des substances organiques.

Etant donné l'impossibilité de partir d'un sel cristallisé bien sec, j'ai renoncé à faire des essais de dissolution d'autres impurétés que le sel anhydre.

Terminons par quelques remarques.

Le diamètre des tubes n'a pas d'influence marquée sur la vitesse, cela résulte de ce que la quantité de chaleur enlevée par unité de surface et de temps, est très faible à cause de la valeur élevée de la vitesse.

On constate encore ici que les courbes aux diverses concentrations se coupent dans leurs branches ascendantes (fig. 30 bis).

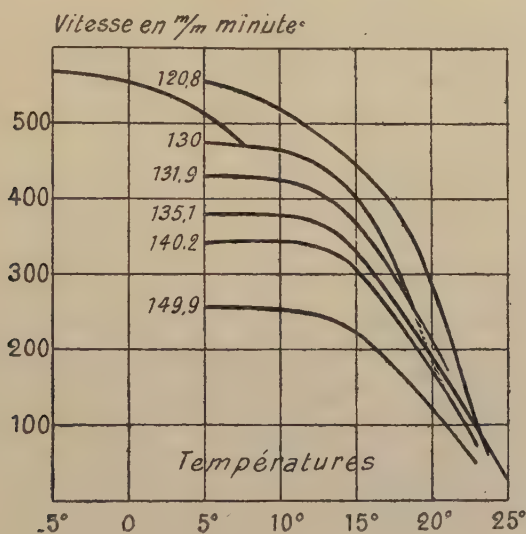


Figure 30 bis.

L'ordre de grandeur relatif des vitesses et des concentrations est ainsi inversé. Ainsi à 20°, la vitesse est 191 à la concentration 131,9 o/o et 195 à la concentration 135,1 o/o.

Deux fois à 4° j'ai eu des cristallisations spontanées d'un sel d'aspect différent de celui du trihydrate (expériences entre parenthèses du tableau V).

La vitesse de cristallisation de ce nouvel hydrate était 750 et

7/42 m/m min. à cette température. Ce sel est-il l'hydrate à $2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ signalé par Kremers et Troost ? La question est à élucider.

Voici enfin une dernière expérience assez curieuse. Un tube cristallise spontanément à $3^\circ \frac{1}{2}$. Le germe se trouvait en haut et dans la branche droite du tube en U. Ce tube est fondu et rempli à nouveau en faisant circuler au travers la solution qui avait servi au premier remplissage. Il y a de nouveau cristallisation spontanée à $3^\circ \frac{1}{4}$ mais le germe se trouve en bas du tube. Enfin un troisième remplissage de plus longue durée et sous une plus forte pression me montre qu'il n'y a plus de cristallisation spontanée à 3° . Tout s'est donc passé comme si le germe avait été déplacé dans la première expérience, et définitivement entraîné dans la seconde.

Azotate de calcium.

L'hydrate ordinaire de ce sel est à 4 molécules d'eau. Il fond à $42^\circ 4'$ (Pickering). Sa composition est de 227,2 parties de sel anhydre o/o d'eau. La solubilité du sel anhydre atteint 362,8 o/o à 151° , température d'ébullition de sa solution saturée. C'est dire qu'il n'y aura aucune difficulté à préparer des solutions plus concentrées que celle qui correspond comme composition à l'hydrate à 4 *aq.*

La sursaturation des solutions d'azotate de chaux est, comme l'avait déjà remarqué Gernez extrêmement facile. Les solutions restent d'ailleurs sursaturées sans difficulté, l'azotate de calcium comme celui de lithium, étant fortement déliquescent.

Cette déliquescence est cause qu'on ne peut partir, pour l'étude de la cristallisation, de l'hydrate.

Il faut s'adresser au sel anhydre, auquel on ajoute de l'eau. C'est ainsi que j'ai opéré et mes tableaux d'expérience portent la quantité de sel anhydre o/o d'eau comme mesure de la concentration C.

A cause de la faible valeur de la vitesse de cristallisation de ce sel, mes pointés n'ont presque jamais porté sur 15 c/m, mais généralement sur 2 et 4 c/m. Il en résulte qu'ici l'erreur due à la mesure des longueurs est plus considérable, et l'emporte de beaucoup sur celle due à la mesure des temps. Ainsi, sur 2 c/m, à 1/5 de m/m près, l'erreur relative sera de 1/100 : sur 1 c/m de 1/50.

J'indique donc dans mes tableaux, pour chaque mesure de la vitesse, la longueur L sur laquelle elle a été faite, afin que le lecteur puisse se rendre compte de l'erreur commise de ce chef. L'indice a indiquera que la vitesse a été mesurée par une propagation ascendante, l'indice d pour une propagation descendante. Pour les vitesses mesurées sur 10 et 20 m/m je ne donne qu'un seul chiffre décimal (Tableau VI).

TABLEAU VI

Expérience 1. — $C = 171$.

Azotate de calcium.

T	V	D	L
—	—	—	—
25°	0,4	1,5	1
20°	$\left\{ \begin{array}{l} 4,85 \text{ } d \\ 4,70 \text{ } a \end{array} \right\}$	1,5	20
15°	$\left\{ \begin{array}{l} 7,90 \text{ } d \\ 7,98 \text{ } a \end{array} \right\}$	1,5	40
10°	$\left\{ \begin{array}{l} 8,69 \text{ } d \\ 8,67 \text{ } a \end{array} \right\}$	1,7	80
5°	$\left\{ \begin{array}{l} 9,41 \text{ } d \\ 9,39 \text{ } a \end{array} \right\}$	1,5	80
	$\left\{ \begin{array}{l} 9,34 \text{ } d \\ 9,34 \text{ } d \end{array} \right\}$		
0°5	$\left\{ \begin{array}{l} 9,34 \text{ } d \\ 9,35 \text{ } a \\ 9,35 \text{ } a \end{array} \right\}$	1,3	40
	$\left\{ \begin{array}{l} 9,43 \text{ } d \\ 9,43 \text{ } d \end{array} \right\}$		
0°	$\left\{ \begin{array}{l} 9,43 \text{ } d \\ 9,43 \text{ } a \\ 9,45 \text{ } a \end{array} \right\}$	2,4	40
0°	$\left\{ \begin{array}{l} 9,28 \text{ } d \\ 9,38 \text{ } a \end{array} \right\}$	1,2	40

Expérience 2. — $C = 214$.

	$\left\{ \begin{array}{l} 13,70 \text{ } d \\ 13,71 \text{ } a \end{array} \right\}$	2,4	150
5°	$\left\{ \begin{array}{l} 13,71 \text{ } d \\ 13,72 \text{ } a \end{array} \right\}$	1,6	150
	$\left\{ \begin{array}{l} 13,70 \text{ } d \\ 13,71 \text{ } a \end{array} \right\}$	1,3	150

Expérience 3.

Sel cristallisé.

T	V		D	L
—	—		—	—
0	13,62	}		
5	13,76		1,7	150
10	13,53			

Expérience 4. — C = 226,8.

32,5	2,3	}		10
30	2,7			»
25	6,4			20
20	10,1		2,4	»
15	12,1			»
10	13,2			»
0	13,4			»
—2	13,3			»

Expérience 5. — C = 228.

14,5	7,97		2,4	20
14	8		0,8	»
11	8		»	»
8	7,4		»	»

Expérience 6. — C = 228,8.

20	6,97	}		
15	7,43		1,2	20
10	7,47			

Expérience 7. — C = 230,3

32,5	1,9	}		10
30	3,2			»
25	5,2		1,2	»
20	6,9			20
15	7,3			»
9,5	7,31	}		50
7,2	7,29		2,4	»
5	7,30			»
2	7,31			»

Expérience 8. — C = 231,9.

T	V	D	L
—	—	—	—
32,5	1,8		10
30	3		»
25	5,25		20
20	6,58		»
15	6,81		»
10	6,69	1,2	30
15	6,84		20
10	6,87		40
5	6,87		»

Expérience 9. — C = 234,2.

20	6,3		10
18	6,6		»
14	6,31		20
12	6,44		40
10	6,53		»
19,5	6,31	1,2	»
16	6,48		»
12	6,48		»
8	6,48		10
4	6,38		15
15	6,51	2,4	150
12	6,51		»

Expérience 10. — C = 236,8.

22,2	5,3		
19	5,6		
17	5,66		
15	5,72		
12	5,63		
17	5,64	1,3	20
13	5,64		
9	5,66		
5	5,57		

Expérience 11. — C = 242

T	V	D	L
—	—	—	—
15	4,90	2,4	20
13	4,84		»
10	4,85		»
7	4,77		»
5	4,17		»
0	1,7		8
—2	1,2	1,2	»
—6	0,7		»
20	4,70		20
15	4,84		»
10	4,15		»
7	3		10
5	2,3		»
0	1,2		»
—6	0,6		»

Expérience 12. — C = 242,4.

18	4,7	2,4	10
15	4,9		
12	4,7		
10	4,7		
8	4,6	3	10
12,5	4,7		
10	4,68		
5	4,67		
14,5	4,67	0,7	»
10,5	3,82		
22	4,6		
19	4,7		
15	4,7	3 m/m et fil de cuivre intérieur de 2 m/m	10
13	4,6		
10	3,4		
8	2,9		

Expérience 13. — $C = 247,1$.

T	V		D		L
—	—		—		—
8	4	}	3	}	10
5	3				
1,8	1,7				
16	4				
15	4				
13	4	}	2,4	}	20
12	4				
11	4				
10	4				
9	3,9				
6,8	2,8	}	0,8	}	
20	3,98				
18	4				
16	4				
14	3,75				

Les premières expériences ont eu pour but de voir si la vitesse était bien constante *dans un même tube, à une même température et indépendante du sens de la propagation.*

Les expériences 1 et 2 répondent par l'affirmative à ces deux questions. Le fait que dans ce cas on opérait sur de faibles longueurs rend une vérification plus précise impossible. Mais on peut constater que chaque fois que la précision de la mesure augmente, l'accord entre les valeurs de la vitesse ascendante et descendante augmente également.

Nous admettrons donc une fois de plus, *comme bien démontrée la constance de la vitesse dans un même tube.* Etudions alors *l'influence du diamètre des tubes.*

Cette étude est ici particulièrement intéressante à cause de la faible valeur de la vitesse. Pour toutes les vitesses étudiées, de 4 à 13 m/m minute, et pour les diamètres de tube variant de 0,7 à 3 m/m 5, *la vitesse maxima est bien la même.* Mais on constate l'influence considérable du diamètre dès qu'on quitte la région de la vitesse maxima.

Ainsi en comparant entre elles les expériences 5 et 7 qui portent sur des vitesses peu différentes, on voit qu'alors que le domaine de la vitesse maxima s'étend de 15° à 2° au moins pour

un tube de 2 m/m 4; il y a déjà diminution à 8° quand le tube n'a que 0 m/m 8 de diamètre.

Cet effet devient naturellement d'autant plus marqué que la vitesse maxima est plus faible, et sous ce rapport les expériences 11, 12 et 13 sont particulièrement instructives. J'ai résumé dans la figure 31 les résultats de ces trois séries d'expériences.

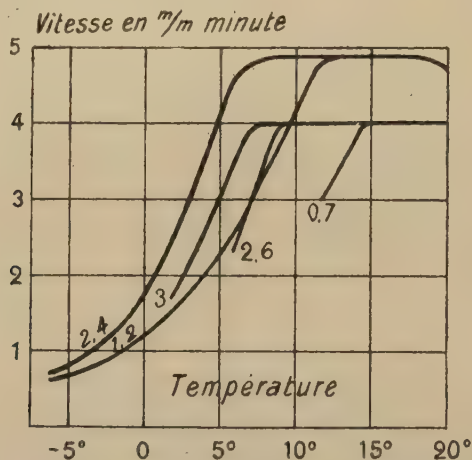


Figure 31.

On y voit que la vitesse atteint son maximum vers 18° à 19°, et commence à diminuer d'autant plus tôt que le tube est plus fin: mais la valeur maxima dans le plus gros et le plus fin des tubes est bien la même.

On peut observer facilement sur les gros tubes, les aspects successifs du profil de la surface de cristallisation: ils sont donnés dans le schéma ci-contre: (fig. 32 a) le profil affecte d'abord la forme d'un entonnoir, la cristallisation progressant plus vite sur les parois, puis la surface de séparation est un plan, et la vitesse est maxima; un peu après naît une dépression circulaire, qui va en augmentant: tant qu'une partie de la surface est plane, la vitesse reste constante: elle ne commence à diminuer que quand cette surface forme un ménisque bien sphérique. Quand la vitesse est de 13 m/m minute même à 2° la cristallisation n'est pas encore plane. Nous ne reviendrons pas sur l'explication de ce phénomène.

Nous avons répété également l'expérience de Borodowski: dans un tube de 3 m/m de diamètre intérieur était placé un fil de

cuivre de 2 m/m : le maximum de la vitesse est alors déplacé vers les hautes températures (Exp. 12). De plus on observe les aspects suivants (fig. 32 b) de la surface de cristallisation, lesquels sont dus à ce que le cylindre de cuivre n'étant pas bien axé sur le tube de verre, les épaisseurs de liquide ne sont pas les mêmes de part et d'autre. Les effets d'absorption de chaleur par le cylindre de cuivre sont donc plus accusés d'un côté que de l'autre. Il y a là un procédé très simple pour vérifier, par un simple coup d'œil sur la cristallisation, si on est ou non dans la région du maximum.

Enfin on constate que jusqu'à cette vitesse de 4 m/m par minute, la vitesse maxima est bien la même et que, pour les gros tubes en particulier, il y a une région où la vitesse est bien constante.

La détermination de la vitesse maxima du sel hydraté pur n'a été essayée qu'une fois (exp. 3). Nous n'avons pas insisté sur cette étude, parce que mes résultats ont montré ici *qu'il y a une diminution brusque de la vitesse de cristallisation quand on passe par la concentration du sel cristallisé*. Ainsi pour la concentration 226,8 la vitesse maxima est 13,4; elle est de 8 pour la concentration 228 0/0.

J'ai vérifié par une expérience directe cette discontinuité. Une série de 4 tubes était remplie d'une solution constituée par du sel hydraté fondu, et pendant le remplissage la solution était maintenue en légère ébullition. On a ainsi dans les tubes une solution dont la concentration varie d'une façon à peu près continue : or l'expérience montre que la vitesse varie d'une façon discontinue : elle est au début d'environ 7,3, augmente doucement et régulièrement jusqu'à 7,9 environ, puis monte d'un seul coup à 12,8 et continue alors à croître lentement jusqu'à 13,8. Il y a donc là un phénomène particulier qui m'échappe complètement. Il ne saurait être question, me semble-t-il de l'existence d'impuretés, mais plutôt d'une modification de la forme cristalline du sel à 4 aq. Cependant c'est bien ce sel qu'on sème et qui se propage. On constate ici comme avec l'hyposul-

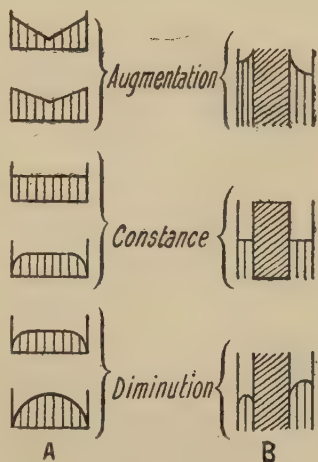


Figure 32.

fite de soude, que la cristallisation, opaque pour des concentrations inférieures à 227, devient translucide pour des concentrations supérieures.

Il résulte de ce fait que j'ai dû renoncer à employer ce sel, comme je l'espérais, à une nouvelle vérification de la loi de Von Pickardt.

Dans les expériences sur ce sel, la cristallisation spontanée ne m'a jamais gêné, puisque j'opérais toujours à des températures relativement élevées. Une seule fois cependant elle a eu lieu, c'est dans l'expérience 2, où le tube a été porté à -6° ; en revenant à 0° il naît un germe cristallin qui se propage avec une vitesse de 2,47 m/m minute à cette température: ce n'est d'ailleurs pas le sel à 4 aq, le ménisque étant presque plat et les cristaux beaucoup plus transparents: de plus à la température de la pièce, cette cristallisation se propage encore, mais plus lentement que la première. Appelons I la cristallisation de cet hydrate à x aq et II celle de l'hydrate ordinaire à 4 aq. Les vitesses de propagation à $-4^{\circ}5$ sont:

I se propageant dans le liquide	$V = 1,9$ m/m min.
II —	$V = 0,9$ environ
II se propageant à travers I. . .	$V = 5,9$

Il en résulte que à cette température II va rattraper I, mais ne pourra le dépasser, puisque dès qu'il est seul, sa vitesse est de 0,9: mais si on retire le tube et qu'on opère à la température ordinaire, la vitesse de I diminue, celle de II augmente et par suite II va dépasser I qui ne se propagera plus. Il est évident, que comme pour l'hyposulfite de soude on pourra tirer de là une mesure de la solubilité de l'hydrate inconnu I. J'ai cité cette expérience pour montrer une fois de plus combien les phénomènes que nous étudions peuvent être complexes et combien la notion de vitesse de cristallisation permet de les interpréter avec simplicité.

Enfin j'ai fait un essai pour voir si l'addition d'un autre sel que l'azotate de calcium anhydre produirait le même abaissement considérable de la vitesse. Si on ajoute 2,42 de chlorure de calcium 0/0 d'azotate cristallisé, la vitesse maxima est de 3,8. L'effet de ce sel est donc également considérable. Cet effet existe d'une façon aussi nette sur la cristallisation spontanée. Alors que, comme nous venons de le dire, la cristallisation spontanée ne s'est montrée qu'à -6° dans les solutions même concentrées ne

contenant que de l'azotate de chaux, ici elle apparaît à 16° et augmente à 12°. Mais je ne puis dire quel est dans ce cas l'hydrate qui a cristallisé spontanément.

Phosphate Disodique.

L'hydrate ordinaire est à 12 *aq*. Sa composition est 65,7 de sel anhydre o/o d'eau. La courbe de solubilité donnée par la table de Landolt (figure 33) présente plusieurs points anguleux, et d'après elle la solubilité diminuerait à partir de 99°. Cependant d'après les nombres fournis par le dictionnaire de Chimie de Würtz, la solubilité du phosphate de soude anhydre croît constamment avec la température.

A 36,4 le phosphate à 12 *aq* se décompose en donnant du sel à 7 *aq*. C'est bien ce qu'indique le point anguleux dans la courbe de solubilité ; mais on ne dit pas à quelle décomposition correspond le second point anguleux, ni quel est l'hydrate dont on détermine la solubilité entre 53° et 99°.

Mes recherches pour obtenir une solution stable sur laquelle la mesure de la vitesse de cristallisation fut possible, si elles n'ont pas abouti de ce côté, m'ont du moins permis d'expliquer les apparences précédentes.

C'est un fait d'expérience que dans une solution pas trop concentrée et sursaturée de phosphate ordinaire se déposent au bout de quelque temps des cristaux de l'hydrate à 7 *aq*. Aussi quand j'ai voulu préparer une solution de sel à 12 *aq* fondu à 50°, le refroidissement m'a toujours donné un dépôt de phosphate à 7 *aq*. Mais c'est là comme dans le cas de l'hydrate à 2 *aq* de l'hyposulfite de soude, une fausse cristallisation spontanée. Il suffit en effet, de chauffer de pareilles solutions pendant quelques instants à 90° pour n'avoir jamais en vase clos de dépôt de sel à 7 *aq*. Par suite, la cristallisation qui se produit dans le premier cas provient soit, de ce que la température étant trop basse, toute trace du sel à 7 *aq* qui s'est formé dans la décomposition de l'hydrate à 12 *aq* n'a pu être éliminée, soit qu'il y ait eu par évaporation, formation d'un germe qui a provoqué la cristallisation.

On sait en effet que le phosphate ordinaire à 12 *aq* perd de l'eau à la température ordinaire pour donner le sel à 7 *aq*. J'ai cherché à savoir si cet hydrate à 12 *aq* ne fondrait pas sans décomposition, s'il était absolument pur.

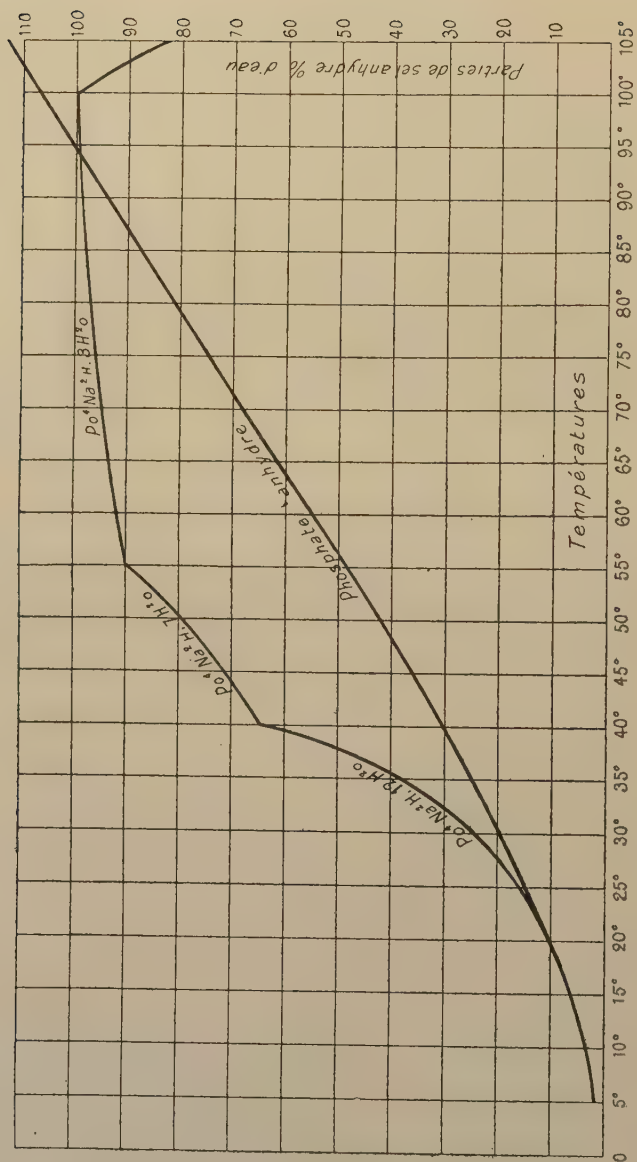


Figure 33.

Pour cela, j'ai fait fondre le sel ordinaire à 90° . Par refroidissement à 18° , il y a toujours cristallisation du sel à $12\text{ }aq$. Il s'ensuit que la mesure de la vitesse maxima sur ce sel n'est pas possible. Mais alors, le sel ainsi cristallisé spontanément contenu dans un flacon hermétiquement clos par un bouchon et une garniture métallique, est porté dans la cuve à eau chauffée à 40° . La fusion s'y produit d'une façon complète, tandis que si on part du sel ordinaire enfermé dans un flacon et fondu, cette fusion est incomplète et laisse un résidu de sel à $7\text{ }aq$. L'explication est simple. Dans le premier cas en effet, la présence de tout germe de sel à $7\text{ }aq$ avait été évitée, puisqu'aucune évaporation n'était possible : dans le second cas au contraire, le sel à $12\text{ }aq$ contenait à sa surface, à cause de son efflorescence, des germes de sel à $7\text{ }aq$ et la solution qui résulte de la fusion du $12\text{ }aq$ étant sursaturée par rapport au $7\text{ }aq$, ce dernier se dépose. Pour le prouver, dans la solution limpide obtenue précédemment, par fusion du $12\text{ }aq$ pur, on sème à 40° un cristal de sel à $12\text{ }aq$ ordinaire, il y a cristallisation du sel à $7\text{ }aq$. Au contraire, si on sème un cristal de sel à $12\text{ }aq$ bien lavé à l'eau, ce cristal fond sans provoquer la cristallisation.

Il suit de là que pour éviter la formation du sel à $7\text{ }aq$, il suffit de détruire tous les germes de cet hydrate, ce qui se fait facilement en chauffant la solution au-dessus de leur point de fusion. Quel est ce point de fusion ? Sans nul doute d'après la forme de la courbe de solubilité, c'est vers 52° . C'est ce qu'une expérience directe vérifie parfaitement.

On prépare du sel à $7\text{ }aq$ en faisant fondre à 40° le sel à $12\text{ }aq$, en décantant l'eau mère à cette température.

Il est impossible de séparer complètement les cristaux de leur eau mère, puisque toutes les manipulations doivent se faire à 40° pour éviter la formation de l'hydrate à $12\text{ }aq$. Mais enfin ces cristaux ne fondent pas par un séjour prolongé dans la cuve à eau à 50° . A 52° au contraire, la fusion est complète si on a soin d'agiter. Le point de fusion exact du sel à $7\text{ }aq$ est sûrement un peu plus élevé, car les cristaux qui ont servi à l'expérience contiennent encore un peu d'eau mère.

Si on chauffe au contraire, le phosphate à $7\text{ }aq$ sans agiter, on voit les cristaux subir entre 50° et 55° une fusion partielle en même temps qu'il se dépose d'autres petits cristaux, qui sont sans nul doute l'hydrate qui, d'après la courbe de solubilité, doit se décomposer vers 99° .

Si cette solution, contenant ces petits cristaux est mise à refroidir, à 30° on constate que les cristaux n'ont que très peu augmenté. Leur variation de solubilité avec la température est donc très faible, comme l'indique d'ailleurs la très faible inclinaison sur l'horizontale, entre 55° et 100° de la courbe des solubilités.

Pour préparer ce sel, j'ai fait une solution concentrée de phosphate anhydre contenant 100 p. de ce sel pour 100 d'eau et j'ai agité longtemps à 95°, c'est-à-dire au-dessous du point de fusion présumé de cet hydrate.

Il y a alors, un petit résidu insoluble et par refroidissement à 60°, on obtient un dépôt cristallin : ce dépôt essoré du mieux possible à cette température, et analysé, donne une concentration de 264 o/o de sel anhydre. Le rapport théorique pour



On aurait donc affaire à du trihydrate. Mais l'excellent accord obtenu ne doit pas être une preuve certaine du fait, puisqu'au contraire les cristaux sont certainement souillés d'eau mère, et par suite, il ne serait pas impossible qu'on puisse avoir une formule $\text{PO}^4\text{Na}^2\text{H}, 2,5\text{H}^2\text{O}$ p. ex.

Admettons cependant que ce soit un trihydrate. Ce trihydrate se décomposerait alors à 100° en donnant encore un hydrate, ou du moins un sel qui n'est pas le sel anhydre. En effet il résulte des chiffres de Poggiale que la solubilité du sel anhydre va en augmentant au moins jusqu'à 106°2, température d'ébullition de la solution saturée de sel anhydre.

Cette solubilité toujours d'après Poggiale est de 108,2 à 100° et 114,43 à 106°2. Au contraire, Mulder donne 82,5 à 105° et 79,2 à 106°4. On le voit, le désaccord est complet. J'ai souvent remarqué que les solutions chauffées pendant quelques temps au-dessus de 100° laissaient déposer, en petite quantité, un sel insoluble. Est-ce la formation de ce sel qui explique les résultats de Mulder ? Je ne puis l'affirmer.

Pour ce qui est de la cristallisation spontanée de l'hydrate à 12 aq, *elle paraît s'effectuer à une température bien définie*. En effet, à 17°, la cristallisation se produit toujours dans l'espace de quelques minutes, tandis qu'à 20° elle nese produit pas au bout de 10 minutes, et qu'à 25° la solution n'a pas cristallisé au bout de six heures.

Dans les limites de concentration étudiées, c'est-à-dire entre 60

et 100 o/o il ne paraît pas y avoir de variation dans la température où commence la cristallisation spontanée.

Cette cristallisation spontanée rend presque impossible toute mesure de la vitesse. Elle commence dans un tube à expériences à 15°-16°; plusieurs germes à la fois. Je ne puis faire de mesures qu'à 18° 1/2. A cette température, la vitesse de cristallisation du sel fondu est d'environ 63 m/m minute.

Si on opère sur des solutions très concentrées, la vitesse diminue très considérablement. Avec une solution à 95 o/o de sel anhydre, on obtient par refroidissement une cristallisation spontanée extrêmement lente, et les cristaux sont très transparents. Quand tout l'ensemble est envahi, on voit les cristaux se transformer petit à petit et devenir opaques. Cette transformation s'effectue avec une telle lenteur qu'elle ne peut se suivre à l'œil nu (1 c/m en deux heures). Une fois cette transformation complète on constate que la solution ne fond pas à 40°. Le phosphate à 12 *aq* qui s'était d'abord formé et qui cristallisait avec lenteur parce qu'il avait dissous beaucoup de phosphate anhydre, n'était pas stable dans ces conditions, et peu à peu le mélange phosphate à 12 *aq* + phosphate anhydre s'est transformé en phosphate à 7 *aq* + eau.

Dans cette solution concentrée, on peut donc aussi déterminer la cristallisation du sel à 7 *aq*, etc'est même celui-là qui se développera à cause de sa plus grande vitesse, si on sème un cristal de phosphate ordinaire et par suite effleuri.

Si on remplit un tube à expérience d'une solution concentrée, on peut y faire coexister les deux cristallisations. On constate comme toujours que ces deux propagations peuvent se faire l'une à travers l'autre.

En résumé : il existe au moins trois hydrates du phosphate de soude : à 12 *aq*, à 7 *aq*, et à 3 *aq*.

Ces hydrates se décomposent en donnant l'hydrate inférieur quand on ne prend pas de précaution spéciale. Ces températures de décomposition sont respectivement 36°, 4, 52°, 99°.

Cependant en l'absence de tout germe de sel à 7 *aq*, le sel à 12 *aq* subit une fusion sans décomposition. Cette température de fusion exacte n'a pas été déterminée.

Enfin les solutions de phosphate de soude de concentration variant entre 60 et 100 o/o laissent cristalliser spontanément de l'hydrate à 12 *aq*, et *jamais de sel à 7 aq*, quand la solution a été chauffée au dessus du point de fusion de ce sel. Mais si la solu-

tion est très concentrée, le phosphate à 12 *aq* formé par cristallisation spontanée, commence immédiatement mais lentement à se transformer en sel à 7 *aq*, qui est la forme stable dans ces conditions.

Acétate de soude.

J'ai déjà dit un mot des apparences produites par ce sel. Nous avons vu que la stabilité de ses solutions concentrées était considérable pour des concentrations inférieures à celles de l'hydrate à 3 *aq* qui est de 150 o/o. Malheureusement dès que la concentration atteint à peu près 136 o/o, il y a par refroidissement, dépôt d'un sel en paillettes nacrées peu abondantes, qui, d'après Gernez est l'hydrate à 11/2 *aq*. Par analogie avec ce qui se passe pour l'hyposulfite et le phosphate de soude, j'espérais par une chauffe convenable de la solution, empêcher la formation de cet hydrate, et pouvoir alors étudier à fond l'acétate de soude.

La formation des cristaux de l'hydrate à 1 1/2 *aq* ne présente en effet pas l'apparence très nette d'une cristallisation spontanée, mais plutôt celui du dépôt d'un sel au moment où la saturation est atteinte. Le premier essai à faire était de rechercher le point de fusion de ces cristaux, et de voir si en chauffant la solution au dessus de ce point de fusion, on n'éviterait pas leur formation.

Avec une solution d'acétate de soude saturée à 125° (par suite très concentrée, 207 o/o d'après Gerlach) les premiers cristaux apparaissent vers 96°, et la température de la solution reste longtemps entre 96° et 97°. C'est donc là une limite inférieure au point de fusion de ces cristaux. Il est très difficile de déterminer exactement ce point de fusion. En effet, d'une part leur séparation d'avec l'eau mère, qui est sursaturée par rapport à l'hydrate à 3 *aq* est très délicate à cause de la facile cristallisation de cette solution au simple contact de l'air, et ensuite la tension de dissociation de cet hydrate est telle que bien avant de fondre, il se dissocie déjà en sel anhydre et eau. Tout ce que j'ai pu faire a été de produire, sans agiter, en chauffant à 125°, puis laissant refroidir, des cristallisations successives de la solution.

Au bout de trois ou quatre opérations de ce genre, on peut considérer que la partie inférieure du flacon contient une solution de concentration à peu près égale à celle des cristaux ; en effet à chaque fusion les cristaux s'amassent dans le fond,

déplaçant ainsi la solution moins concentrée dans laquelle ils baignent. J'ai toujours trouvé qu'à 125° la fusion des cristaux est bien complète. Le point de fusion de l'hydrate est donc inférieur à 125° . Malgré cela, la *chauffe même prolongée à 130° n'empêche jamais la formation des cristaux par refroidissement.*

J'ai alors essayé, comme l'a fait Jaffé, de joindre à l'influence de la température celle de la filtration. J'employais pour cela un système de deux flacons entièrement clos, et la filtration avait lieu à 130° à travers un tampon de ouate. En refroidissant le liquide filtré à 100° degrés dans l'eau bouillante, il y a cristallisation.

On peut objecter à ces expériences la formation possible par évaporation à la surface libre de germes cristallins qui font cesser la sursaturation : cela n'est pas, car voici les expériences faites à ce sujet.

Je fais une solution concentrée que je filtre à 110° , la pointe de l'entonnoir plonge dans un vase de Bohême contenant une couche de 1 c/m de paraffine. On enlève l'entonnoir quand la solution a fini de filtrer. Par refroidissement il y a cristallisation et cependant le contact de l'air à la surface libre du liquide a été évité. J'ai aussi rempli quelques tubes avec une solution concentrée en me servant de l'appareil de remplissage par pression d'air que j'ai décrit dans le chapitre précédent. Ce remplissage a lieu dans la cuve à eau à 100° et de façon que les deux flacons de l'appareil soient également pleins de solution. Si, maintenant on sort le système de tubes de la cuve, en laissant plonger dans le bain à 100° les deux flacons pleins on n'a aucune cristallisation dans les flacons et par suite aucune possibilité de formation d'un germe aux surfaces libres du système. On constate cependant l'envahissement des tubes par les paillettes nacrées.

J'ai essayé également sans plus de succès l'évaporation lente à 40° d'une solution assez peu concentrée pour ne donner naissance à aucun cristal à cette température.

Enfin j'ai voulu mettre à profit la fusibilité du sel anhydre pour chauffer la solution au-dessus de ce point de fusion espérant ainsi détruire tout germe cristallin.

Pour cela la solution est enfermée dans un tube capillaire à parois épaisses (un de nos tubes à expérience) puis ce tube est fermé à la lampe à ses deux extrémités. Aucune amélioration très nette. Quand la température de chauffe atteint

280°, il se produit un précipité, lequel ne se redissout pas par refroidissement et qui est infusible et insoluble dans l'eau. Cette complication me fait abandonner la méthode ; d'ailleurs la présence de ce précipité n'empêche nullement par refroidissement, le dépôt des paillettes de l'hydrate à 1 1/2 ag,

Il résulte de cet ensemble d'essais que selon toute probabilité, les solutions d'acétate de soude ne possèdent pas, ou ne possèdent qu'à un faible degré la faculté de rester sursaturées par rapporté l'hydrate à 1 1/2 ag, tandis que cette sursaturation est facile pour l'hydrate à 3 ag. Pour être bien certain du fait, il faudrait connaître exactement la solubilité du sel anhydre et celle de l'hydrate à 1 1/2 ag. Or, les documents manquent sur la question. Les déterminations les plus récentes sur la solubilité sont à ma connaissance fournies par la *Gazetta chimica italiana* (32, 11, 1903). Elles ne sont poussées que jusqu'à 41°.

Cette étude de la solubilité du sel anhydre et de l'hydrate à 1 1/2 ag pourra facilement se faire en déterminant les vitesses de cristallisation du sel à 3 ag dans l'eau mère, comme nous l'avons plusieurs fois indiqué.

Acétate de plomb.

Ce sel a déjà été signalé par Gernez comme se sursaturant très facilement. C'est un hydrate à 3 molécules d'eau, qui fond à 57°,2 et se maintient jusqu'à 26°7 sans cristalliser (Gernez). Comme d'autre part sa solubilité est infinie à 133° (Gerlach) il représente *à priori* un bon sujet d'expériences.

Je me suis contenté de faire sur lui quelques recherches préliminaires et ces recherches m'ont en effet montré que l'étude en est à faire.

J'ai préparé de ce sel par cristallisation et dessiccation pendant 24 heures sous du papier filtre. Voici les résultats obtenus. Le tube où avait eut lieu les cristallisations avait 1 m/m 6 de diamètre intérieur.

Expérience 1.

1 ^{er} décembre à 25° — 26°	Vitesse . .	46,7 m/m min.
à 18°		51 m/m

A 18° il y a un germe de cristallisation spontanée.

Puis j'ai fait l'essai suivant : le sel fondu était porté à l'ébullition quelques instants, pour avoir une solution dont la concentration fut nettement supérieure à celle du sel cristallisé. Une expérience de mesures était alors faite, dont voici les résultats :

Expérience 2.

Temp	28°	31°	35°	37°
Vitesse.	16,9	17,0	16,8	15,9

Puis cette solution concentrée fut diluée d'un peu d'eau.

Expérience 3.

Temp	28°	29°	33°	38°
Vitesse.	51,2	51,6	49,2	42,4

Jusqu'à 20° il n'y a eu aucune cristallisation spontanée. Ainsi ce sel se prête parfaitement à l'étude de la vitesse. On constate en effet que la vitesse maxima reste bien constante (exp. 2) et que le maximum est atteint à moins de 30° au-dessous du point de fusion (exp. 3). De plus il y a diminution de la vitesse quand on augmente la concentration. Enfin la valeur de la vitesse est de celles qui se prêtent le mieux à l'étude avec mon appareil. La seule difficulté viendra de la préparation du sel anhydre pur, et c'est pour cela que j'ai renvoyé à plus tard une étude plus complète. Pour la même raison je n'ai pas poussé plus loin l'étude de l'acétate de zinc, qui paraît très analogue au précédent par la valeur de sa vitesse de cristallisation et sa température de cristallisation spontanée.

Phosphate trisodique.

Hydrate à 12 aq. fond à 73°4 (Richards). Je n'ai pas de données sur la solubilité. J'ai pris d'abord du sel cristallisé pur fourni par la maison Chenal. Ce sel fondu est porté dans l'étuve à 130° sans altération dans un flacon fermé. Par refroidissement il y a cristallisation spontanée à 25° environ. La vitesse de cristallisation est très lente à cette température, et augmente notablement si on élève la température vers 40° ou 45°. Par suite l'étude de ce sel promettait d'être très intéressante.

Malheureusement de nouveaux essais faits avec du sel cristallisé de chez Poulenc n'ont pas donné les mêmes résultats. Dans ce cas la cristallisation spontanée commence à 45°, 50°. La vitesse à 50° mesurée fort approximativement est de 85 m/m minute.

Il n'est pas certain que le sel qui cristallise dans ce cas soit bien l'hydrate à 12 *aq*. En effet, si on chauffe ce sel, sa fusion n'est pas complète à 75°, elle ne le devient qu'à 85°, et si on laisse refroidir la solution qui, à cette température, contient encore quelques traces de sel non dissous, il se forme des aiguilles transparentes à 73°. Si on abandonne le flacon ainsi cristallisé à lui-même, on le trouve le lendemain complètement opaque.

Par analogie avec ce que nous avons vu se passer pour le phosphate disodique, on peut dire que c'est le sel à 10 *aq* qui cristallise spontanément, et que l'eau mère de la cristallisation de ce sel est encore, à la température ordinaire, sursaturée par rapport à l'hydrate à 12 *aq*, qui finit par cristalliser et rendre ainsi toute la masse opaque. Le point de fusion de 73°/4 indiqué par Richards serait alors la température d'équilibre entre la solution et les hydrates à 10 et 12 *aq*. J'ai essayé d'éviter la formation de cet hydrate soit par une chauffe prolongée à 140°, soit par une filtration sur bougie Chamberland sans aucun résultat. D'ailleurs, la solution de phosphate trisodique est tellement basique qu'elle attaque le caoutchouc de la fermeture, de sorte qu'on n'opère pas sur du sel pur. J'attribue les bons résultats obtenus avec le premier sel au fait qu'il contenait beaucoup d'eau.

Azotate de cadmium.

Hydrate à 4 *aq*, fond à 59°5 (Ordway). Au dessus de cette température le sel se décompose en azotate basique et acide libre. Le sel hydraté fondu reste pendant quelques instants en surfusion à la température ordinaire (18°). Une mesure approchée à cette température donne une vitesse de 31 à 32 m/m minute. Je prépare alors une solution concentrée en évaporant dans le vide à 70° la solution qui provient de la fusion de l'hydrate. Le remplissage d'un tube avec cette solution concentrée permet la mesure de la vitesse à 16°. Cette vitesse est de 3,5 m/m minute. J'ajoute un peu d'eau et je fais un nouveau remplissage.

Vitesse	7 m/m minute
J'ajoute encore un peu d'eau	21 m/m minute

Dans aucun cas je n'ai eu à 16° de cristallisation spontanée.

Dans le tube contenant la solution très concentrée la cristallisation formée est très transparente. Il y naît au bout de 24 heures des germes blancs opaques qui se propagent avec une extrême lenteur (1 m/m en 10 heures environ à 18°).

Azotate de fer

Hydrate à 5 *aq*, fond à 60,5 (Ordway). La stabilité de ce sel en solution est encore moindre que celle du précédent et la décomposition en azotate basique et acide libre des plus rapides dès que la température s'élève. Ce sont ces particularités qui rendent intéressantes les quelques remarques que j'ai faites sur la vitesse.

1° Tube rempli avec la solution provenant de la fusion du sel à 6 *aq* faite en élevant la température aussi peu que possible. Les mesures sont faites à 16°.

Le matin à 11 heures la vitesse est . . . 1,13 m/m min.

A deux heures après midi 0,97 —

A 3 h. 30 0,93 —

2° Tube rempli avec la solution précédente, portée quelques secondes à l'ébullition. Temp. 16°.

A midi vitesse. 0,95

A 3 heures. 0,82

A 4 h. 50 0,77

Pour la première fois je suis en présence d'une vitesse qui n'est pas constante, à une même température. A mon avis, ceci provient simplement de ce que la solution n'est pas stable et qu'il y a décomposition lente, avec formation de sel basique. Alors la quantité d'impureté contenue dans la solution allant en augmentant avec le temps, il est conforme à ce que nous savons que la vitesse aille en diminuant. Il y aurait même là un moyen d'étudier la dissociation des dissolutions concentrées d'azotate de fer.

3° Tube rempli toujours de la même solution, ayant séjourné une demi-heure à 80°. L'odeur d'acide azotique est très nette. Température 16°.

A 3 heures vitesse. 0,23 m/m min.

A 7 heures (à 19°) 0,18

A 7 heures 1/2 (à 305). 0,58 Crist, plus opaque.

Le lendemain à 15° 0,25

Ainsi cette fois, on ne constate plus de diminution de la vitesse à la même température. La décomposition est complète, il y aurait même plutôt tendance à la recombinaison. Quant à l'augmentation de la vitesse avec la diminution de température, elle peut être due au phénomène normal. Cependant je n'ai jamais noté des variations de cet ordre à 60° au dessous du point de fusion. J'expliquerais plutôt le phénomène par une action de la température sur la recombinaison de l'acide libre et des azotates basiques : l'état d'équilibre changeant avec la température, il est naturel que la vitesse change également.

Alun d'ammoniaque.

Hydrate à 24 *aq*, point de fusion 95°, composition 109, 7 0/0. A la température d'ébullition de la solution saturée 110°6 la concentration est de 207,7. Le sel fondu reste bien limpide à 130°; refroidie la solution est très visqueuse : à 40°-50° se disposent des cristaux transparents et, très peu au-dessous un sel blanc en poudre. A 70° un cristal de l'hydrate à 24 *aq* semé se propage avec une grande lenteur.

Les cristaux qui se forment spontanément disparaissent à 80°.

J'ai fait plusieurs expériences de mesures. Dans la première la concentration n'a pas été mesurée mais elle est probablement inférieure à celle du sel cristallisé. Dans les deux autres cas, la concentration a été déterminée, au moins approximativement, par prélèvement d'un échantillon et dosage de l'eau en calcinant au creuset de platine jusqu'à obtenir un résidu d'alumine. Mais la faible valeur de la vitesse fait que pour avoir des mesures ne portant pas sur des temps trop longs, il faut opérer sur de faibles longueurs, qui sont par suite mal connues et cependant les températures étant assez élevées sont de leur côté plus difficiles à maintenir bien constantes. Pour ces deux raisons la vitesse n'est pas donnée avec beaucoup de précision. Voici cependant les résultats.

1. Concentration inconnue (26 janvier 1906)

Temp.	78	72°3	65°	61°	56°	51°	48°	45°
Vit. m/m min.	0,41	0,72	1	1,88	2,40	2,85	3	2,85
	51°	50,5	56°	63°				
	3,2	2,95	2,40	1,25				

On remarque donc, comme le montre la courbe (fig. 33 bis) une brusque montée entre 55° et 58°. Cela correspond avec un changement d'aspect de la cristallisation qui, constituée par des octaèdres très nets et transparents au-dessus de 65° devient petit à petit plus opaque et se compose enfin d'aiguilles prismatiques. A 50° la surface de cristallisation affecte la forme d'un ménisque convexe.

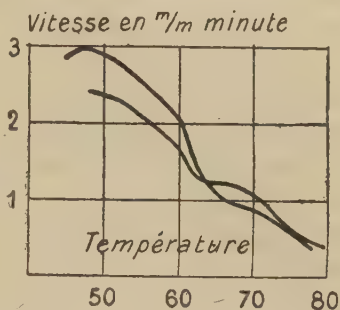


Figure 33 bis.

2. Concentration 115 o/o (4 février). Tube de 2 m/m 4 dia. int.

Temp.	50°5	54°	56°8	57°8	60°	63°	65°	67°	69°	71°
Vit.	2,36	2,21	1,90	1,84	1,67	1,30	1,15	1,19	1	1
	73°	75°	79°5							
	0,77	0,61	0,39							

Ici mêmes phénomènes.

Il y a diminution très nette de la vitesse maxima, mais augmentation sur le premier palier de la courbe.

Enfin la troisième expérience a lieu sur une solution de concentration 125 o/o. La vitesse est tellement faible qu'il est impossible de faire des mesures précises. A 54° environ 0,5 m/m minute, à 63° 0,4 m/m minute. La cristallisation spontanée débute à 54°

La solution qui a servi au remplissage du tube de 3 m/m de diamètre sur lequel nous venons d'opérer, laissé dans le flacon a cristallisé spontanément. Comme nous le verrons pour l'alun de potasse, il doit y avoir transformation spontanée du sel formé, avec augmentation de volume car le flacon a été trouvé cassé quelques heures après son refroidissement.

Ainsi l'alun d'ammoniaque fondu présente une vitesse de cristallisation très faible, comme le fait prévoir sa viscosité considérable, et une anomalie pour la courbe qui relie cette vitesse à la température.

Alun de potasse.

Hydrate à 24 ag. Poids de fusion 94°. Composition 119,5 o/o ;

à 112° point d'ébullition de la solution saturée, la concentration de la solution est 210,6 o/o. Malheureusement une première difficulté provient de ce que à la température de 100° il se sépare déjà un sel basique. Cette décomposition d'après Naumann, commence même déjà à 78°. Cependant en opérant dans un flacon bien fermé plein de sel ordinaire à 24 *aq*, on obtient à 110°, 120° et même 130° une solution parfaitement limpide. Cette solution mise à refroidir, descend sans altération vers 55°-60°. A cette température commence à se déposer un sel, lentement d'abord, mais envahissant bientôt toute la masse. Ce n'est pas l'alun ordinaire. En effet si, une fois cette cristallisation achevée, on sème dans le flacon un cristal d'alun ordinaire, celui-ci s'y propage lentement. Le sel formé par refroidissement de la solution sursaturée a un aspect porcelané : il doit, abandonné à lui-même, subir une transformation avec augmentation de volume. En effet chaque fois que je l'ai laissé pendant 24 heures, j'ai trouvé le flacon cassé.

Si on opère sur des solutions plus concentrées, il se dépose vers 70° des octaèdres qui sont très nets grâce à la faible vitesse de cristallisation de l'alun à cette température. C'est là une véritable cristallisation spontanée, car il naît plusieurs cristaux en même temps, en des points différents, et le nombre des cristaux qui naissent dans un temps donné augmente rapidement quand la température diminue.

Il est donc possible, probable même que cette cristallisation spontanée passe par un minimum puis diminue. Si donc on pouvait former une solution concentrée à basse température, on éviterait peut-être cette cristallisation. J'ai essayé pour cela d'évaporer lentement à 40°, dans le vide une solution déjà concentrée et sursaturée à cette température. Pour cela je faisais le vide dans un flacon contenant la solution, placé dans la cuve à eau à 40° avec une petite rentrée d'air, qui agitait énergiquement la solution. Mais malgré cette agitation on ne peut éviter une évaporation inégale des diverses parties de la solution et par suite, formation à un moment donné, et à cause même de l'évaporation, d'un germe cristallin qui fait cesser la sursaturation. On pourrait aussi essayer de mélanger à la température ordinaire, en évitant tout réchauffement des solutions convenablement préparées de sulfate de potasse et de sulfate d'alumine, ou d'aluminate de potasse et d'acide sulfurique.

Sel de Seignette, tartrate sodicopotassique

Hydrate à 4 *aq*, sa solubilité est infinie à 165°. On peut donc en préparer des solutions d'une concentration absolument quelconque. Le point de fusion de l'hydrate est de 59°. Si on fait fondre cet hydrate puis qu'on fasse bouillir la solution et qu'ensuite on la laisse refroidir, il ne se produit aucune cristallisation spontanée. A 20° si l'on sème un cristal dans cette solution, ce cristal se propage mais si lentement qu'on ne peut pas suivre cette propagation à l'œil nu. Il faut, pour se rendre bien compte qu'elle a lieu, laisser le tube pendant quelques minutes, puis revenir constater un léger progrès. Une vitesse aussi lente ne peut pas être étudiée avec précision au moyen de mon appareil, la mesure des longueurs devant être faite avec une précision beaucoup plus considérable que celle que je peux obtenir.

J'avais néanmoins essayé de remplir un tube à expérience pour faire quelques essais grossiers. Mais pendant le remplissage une cristallisation spontanée a tout envahi. Les cristaux obtenus ne fondent pas à 100°. Je pense que c'est du sel anhydre.

Dans l'eau mère qui baigne ces cristaux est née vers 40° une cristallisation opaque d'aspect, se propageant très lentement et s'arrêtant si on chauffe vers 70°. Cette même cristallisation se retrouve dans le tube abandonné à la température ordinaire. Elle est d'une extrême lenteur.

En résumé, il y a lieu de revenir sur l'étude de la vitesse de cristallisation de ce sel avec des dispositifs appropriés.

Remarquons en passant que les solutions sur lesquelles j'opérais ont une viscosité considérable. C'est d'ailleurs une remarque générale que plus une solution est visqueuse, plus sa vitesse de cristallisation est faible. Cette remarque permet d'expliquer facilement la difficulté qu'on éprouve à obtenir des cristaux de glucose et de lévulose, dont les solutions sont sirupeuses, et qui ont d'autre part un pouvoir de cristallisation spontanée très faible.

Borax.

C'est un hydrate à 10 *aq*. Concentration 111, 7. La solubilité est faible : 52,3 à 100, 61,2 à 103 température d'ébullition de la solution saturée. Mais si la température d'ébullition atteint 104,6 (Gerlach) la concentration atteint 112,3. Aussi ai-je essayé de faire fondre le sel dans un flacon bien bouché.

La température de transformation de l'hydrate à 10 *aq* en hydrate en 5 *aq* est d'environ 60°. Cependant dans un flacon bouché il n'y a pas de trace de transformation de sel cristallisé à 10 *aq* à 100°. Au-dessus de 100° très lentement il y a fusion partielle, on voit en même temps se déposer de petits cristaux d'un autre hydrate selon toute probabilité l'hydrate à 5 *aq* qui d'après Lescœur, existe jusqu'à 125°. La fusion complète de ces petits cristaux s'effectue à 144°.

Si on laisse refroidir cette solution elle descend sans modification jusqu'à 45°. Elle est alors extrêmement visqueuse. Un peu au-dessous de 45° naissent très lentement une multitude de petits cristaux. Si on continue à refroidir, le développement de ces cristaux s'arrête ou du moins est fortement ralenti. En effet, maintenue à 5° pendant 5 minutes, la solution ne présente à l'œil nu aucun changement d'aspect. En chauffant cette solution, au contraire dès 30° on voit le liquide continuer à cristalliser, en commençant par les parois où naturellement la température est la plus élevée. A 100°, la cristallisation est devenue complète, et il n'y a pas trace de fusion.

On a ici un nouvel exemple très net de la diminution de la cristallisation spontanée avec la température. Grâce à la faible vitesse de cristallisation du sel qui se dépose on peut traverser la région où la vitesse de cristallisation est maxima, et atteindre une région où elle est très faible : en chauffant on a donc une cristallisation.

Cependant la question des divers hydrates qui se déposent dans les solutions n'est pas encore bien claire. Les cristaux qui ne sont pas fondus au-dessus de 130°, analysés, correspondent à l'hydrate à 5 *aq*. Il s'en suivrait que l'hydrate à 10 *aq* ne serait décomposé qu'à 125°. Cependant c'est contraire aux expériences faites, et de plus, dans la solution limpide à 100° si l'on introduit un cristal à 10 *aq*, il fond. Il sera nécessaire de revenir sur la question.

Chlorure de calcium.

Hydrate normal à 6 *aq* fond à 30°2. Sa composition est 102,7 0/0 Or à 100° la solubilité atteint déjà 159 0/0. La préparation d'une solution plus concentrée que l'hydrate est donc facile.

La solution à 103 0/0 après avoir été portée à 110°, laisse déposer après quelques minutes à 18°, le sel à 4 *aq*. C'est la for-

mation de ce sel qui a empêché Lidbury comme nous l'avons vu au début de ce travail, d'arriver jusqu'au domaine de la vitesse constante pour le sel à 6 *aq*.

Si on chauffe de nouveau cette solution ayant déposé le sel à 4 *aq*, sans l'agiter à 60°, jusqu'à disparition des cristaux, il se dépose par refroidissement du sel à 2 *aq*. En effet, l'hydrate à 4 *aq* s'est décomposé en 2 *aq* et solution et les germes de sel à 2 *aq* déterminent la formation de cristaux par refroidissement.

J'ai essayé si la filtration n'améliorerait pas la stabilité de la liqueur. L'essai a été fait soit à travers un tampon de ouate, soit à travers une bougie Chamberland, à l'aide de la pression et a été négatif.

Chromate de sodium.

Le sel à 10 *aq* fond à 21°, sa composition est 90 parties de sel anhydre pour 100 d'eau. Or à 100° il se dissout 126 p. de sel anhydre dans 100 d'eau.

La solution saturée à 100° puis filtrée présente des phénomènes assez complexes. En tout cas, à 0° il y a cristallisation spontanée immédiate d'un sel qui, selon toute probabilité est le sel à 6 *aq*. Ce sel se décompose à 26°6 en donnant du sel à 4 *aq*. Cependant semé dans la solution saturée à 100° un cristal de ce sel fait cesser la sursaturation, et la température monte à 38°, 39°. Le sel ainsi formé d'autre part ne fond que vers 70°, en donnant du sel anhydre. Or, la température d'équilibre du sel anhydre et de l'hydrate à 4 *aq* est, d'après les tables environ 68°. Par suite, voici les conclusions.

Il cristallise spontanément à basse température dans les solutions concentrées du sel à 6 *aq*, lequel se décompose ultérieurement en sel à 4 *aq* quand la température dépasse 27°, et en sel anhydre quand elle dépasse 68°. La complexité des phénomènes rend donc très difficile des mesures de la vitesse de cristallisation de l'hydrate à 10 *aq*, ou en tout cas nécessiterait une longue étude préalable.

Baryte.

Hydrate à 9 *aq*, fond à 78°, concentration 94,6 o/o. Or la solution saturée à l'ébullition contient 159,3 o/o de baryte anhydre. Il n'est pas probable que la fusion soit simple. En effet, si on

chauffe simplement à 100° l'hydrate cristallisé, la cristallisation spontanée commence à 55° (on a soin d'opérer sous une couche de paraffine pour éviter la carbonatation). Les cristaux qui se forment sont en petites tablettes et en petit nombre. C'est évidemment un hydrate inférieur résultant de la décomposition de l'hydrate à 9 *aq*. Si on fait bouillir un instant cette même solution, tout germe de cet hydrate disparaît, et la cristallisation spontanée ne commence qu'à 45° - 48° c'est bien l'hydrate à 9 *aq*. Un essai de mesures de la vitesse, à 55° me donne 73 m/m minu. Mais les difficultés qu'il y a à opérer sur un corps aussi actif chimiquement que la baryte m'en font écarter l'étude.

Sulfate de soude.

Il est impossible de préparer par dissolution à chaud du sel anhydre une solution dont la concentration soit celle du sel à 10 *aq*. J'ai donc opéré sur une solution aussi concentrée que possible. La courbe obtenue est représentée ci-contre (fig. 34).

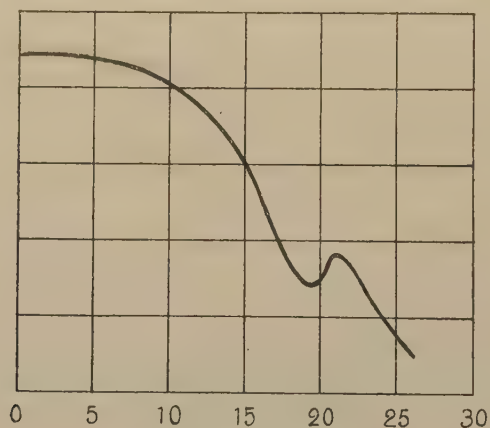


Figure 34.

Cette expérience ayant été faite au début de mes recherches, seules les valeurs relatives de la vitesse ont été déterminées. La courbe n'a pu être poussée au-delà de 0° à cause de la cristallisation spontanée. Ce que je voulais signaler, c'est l'anomalie qui se produit entre 18° et 22° , et qui, quoique beaucoup plus accusée, rappelle ce qui se passe pour l'alun d'ammoniaque. Il sera intéressant de voir comment varie la forme et la position de cette anomalie avec la concentration et le diamètre du tube.

Résumé.

Parvenus à la fin de cette étude, rassemblons les résultats obtenus en réponse aux questions que nous nous étions posées au chapitre premier.

D'une façon générale, au point de vue de la vitesse de cristallisation et de la cristallisation spontanée, il n'y a pas de différence entre les résultats obtenus par Tammann sur les corps organiques et ceux obtenus par moi sur les sels hydratés. Ceux-ci se comportent dans l'acte de la cristallisation comme des corps physiquement et chimiquement définis. Ils ont *une vitesse de cristallisation maxima caractéristique pour chacun d'eux*, et très variable d'un sel à l'autre. La seule propriété qui paraît se relier à la grandeur de cette vitesse est la viscosité : chaque fois que le sel en surfusion est très visqueux, la vitesse est très faible.

La forme de la courbe qui relie les vitesses et les températures est bien celle donnée par Tammann, mais seulement quand le sel employé contient des impuretés ; *plus on purifie ce sel, moins accusé est le palier horizontal de la courbe*. Avec l'hyposulfite de soude pur sur lequel nous avons opéré, on reconnaît l'existence d'un *véritable maximum*. Ceci ne nous paraît pas être spécial aux sels hydratés et nous pensons que c'est là pour tous les corps purs la vraie forme de la courbe, que modifie la présence des impuretés.

Les relations entre les vitesses et les diamètres des tubes sont tout à fait conformes à ce que peuvent faire prévoir les hypothèses de Tammann.

C'est une règle sans exception que la vitesse de cristallisation diminue quand on ajoute au sel hydraté un corps quelconque. Mais la loi suivant laquelle s'effectue cette diminution varie. Il faut mettre de côté les effets produits par l'adjonction d'eau ; les rapports spéciaux qui existent entre ce corps et les hydrates sont manifestés ici par une allure spéciale de la courbe qui relie les vitesses maxima et les concentrations.

Si on ajoute d'autres substances, le plus souvent la diminution de vitesse est régie par la loi suivante, déjà énoncée par von Pickardt pour les substances organiques : *La diminution de la vitesse de cristallisation est proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'impureté dans 100 p. de la dissolution.* Nous avons montré que cette loi se vérifie d'autant mieux qu'on part

d'un sel plus pur, et qu'une très légère impureté de l'hydrate employé comme solvant explique facilement les écarts constatés et la discontinuité qui existe entre la vitesse du sel pur et celle du sel contenant des traces d'impuretés.

Il ne faut pas oublier cependant que pour *l'azotate de chaux* cette discontinuité est trop considérable pour pouvoir être ainsi interprétée, et qu'il serait nécessaire d'apporter plus de lumière sur ce point. Malheureusement il y a là de grandes difficultés expérimentales et remplir un tube à expérience d'un sel en fusion dont on puisse garantir la pureté est une opération excessivement délicate.

Quant à la seconde loi de von Pickardt, relative à la constance de l'abaissement moléculaire, *elle ne se vérifie pas dans le cas des sels hydratés*. Des études plus complètes sont nécessaires pour avoir sur ce point des résultats positifs.

Nous avons signalé également des anomalies dans la courbe qui relie les vitesses et les températures pour une même concentration et en particulier dans la branche ascendante de cette courbe. Ces anomalies ont été laissées par nous systématiquement de côté, puisque l'objet de notre étude était d'obtenir des résultats généraux.

Au point de vue de *la cristallisation spontanée*, nous avons pu répéter sur plusieurs hydrates en surfusion l'expérience fondamentale de Tammann. Chemin faisant, nous avons montré qu'il fallait distinguer cette cristallisation spontanée *vraie* de celle qui se produit dans des solutions préparées à partir d'un hydrate qui se décompose par fusion : cette dernière provient sans nul doute du fait qu'il subsiste dans la solution des traces de cristaux de l'hydrate inférieur provenant de la décomposition, et dont la dissolution ne s'est pas effectuée. On l'empêche à *coup sûr* en prolongeant pendant plusieurs heures la dissolution, ou mieux en portant la solution à une température supérieure au point de fusion de ces germes cristallins. La question de la cristallisation spontanée se complique d'un fait spécial aux hydrates : c'est l'évaporation de la solution qui en dehors de tout germe extérieur, peut faire naître un cristal et par suite faire cesser la sursaturation.

Généralement par cristallisation spontanée, ce n'est pas l'hydrate ordinaire qui se dépose. Le phosphate de soude est cependant une exception à cette règle générale.

On voit que les quelques résultats auxquels nous sommes

parvenus sont bien peu de chose au regard de ce qui reste à faire.

Mais notre but en entreprenant ces recherches était simplement de se rendre compte de l'intérêt qu'elles pouvaient présenter et des différentes directions vers lesquelles il fallait s'orienter. Nous espérons l'avoir rempli, dans la limite de nos forces de débutant.

Les recherches précédentes ont été faites au laboratoire des Recherches Physiques de la Sorbonne ; je tiens à témoigner ici toute ma reconnaissance à M. Lippmann, directeur, et à M. Maneuvrier, directeur adjoint de ce laboratoire pour les encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer, et les facilités de toute sorte qu'ils m'ont si libéralement accordées. Qu'ils soient assurés que je garderai de ces cinq années passées auprès d'eux le plus précieux souvenir.

Je remercie aussi bien sincèrement, pour l'aide qu'ils m'ont toujours bienveillamment prêtée, mes collègues MM. Berget et Duffau, ainsi que le personnel du laboratoire, MM. Jullien, Prudhomme et tout spécialement le mécanicien M. Charpentier qui, dans la construction des appareils que j'ai eu à exécuter, a été pour moi un excellent collaborateur.

Enfin, au moment de publier pour la première fois le résultat de mes recherches personnelles, je remplis un très agréable devoir en exprimant aux maîtres des Universités de Montpellier et de Paris qui ont guidé mes premiers pas dans la Science ma plus affectueuse reconnaissance ; je dois à M. Matignon, maître de conférences à la Sorbonne, des remerciements très spéciaux pour l'intérêt qu'il a apporté dès le début à mon travail, et pour ses conseils amicaux qui m'ont souvent été d'un si grand secours.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 novembre 1907.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Réactions catalytiques.

Vu et approuvé :

Paris, le 27 novembre 1907.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 28 novembre 1907.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

